Ermittlung der Überführungszahl und Leitfähigkeit der Uranylkomponente in Essigsäure - Wasser - Gemischen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Detlef Hentschel

aus Berlin

1973

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552710_0027

Ermittlung der Überführungszahl und Leitfähigkeit der Uranylkomponente in Essigsäure - Wasser - Gemischen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Detlef Hentschel

aus Berlin

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Marx

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 27. 4. 1973

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Einführung in die theoretischen Grundlagen	6
2.1	Ionenwanderung im elektrischen Feld	6
2.2	Die Überführungszahl	8
2.2.1	Die Hittorfsche Überführungszahl	8
2.2.2	Die Komponentenüberführungszahl	9
2.2.2.1	Die Komponentengeschwindigkeit	11
2.2.2.2	Die Summation der Komponentenüberführungszahl	15
2.3	Das Verfahren der wandernden Grenzflächen	17
2.3.1	Das Prinzip	17
2.3.2	Der Selbststabilisierungseffekt	19
3	Das Uranylacetatsystem	19
3.1	Allgemeine Berechnung der Konzentrationen der Teilchenarten	20
3.2	Die Aufspaltung der Werte für die spezifische Leitfähigkeit	27
3.3	Die Komponentengrößen im Uranylacetatsystem	30
3.4	Die Bestimmungsgleichung für die Komponentenleitfähigkeit	32
4	Experimentelle Einzelheiten	33
4.1	Überführungsmessungen	33
4.1.1	Praktische Voraussetzungen für Überführungsmessungen	33
4.1.2	Die Uranylnitratmessungen	35
4.1.2.1	Die Auswahl des Systems	35
4.1.2.2	Auswahl des Indikators und der Beobachtungseinrichtung für die Messungen	36
4.1.2.3	Herstellung der Lösungen	38
4.1.2.4	Durchführung der Messungen	39
4.1.2.5	Ergebnisse und Diskussion der Uranylnitratmessungen	42
4.1.3	Die Messungen am Uranyltriacetatokomplex	44
4.1.3.1	Die Auswahl der Lösungen, der Elektroden und des Indikators	44

		Seite
4.1.3.2	Die Auswahl der Beobachtungseinrichtung	47
4.1.3.3	Die Elektrolysezelle	50
4.1.3.4	Die Überprüfung der Schlieren-Pattern-Apparatur	52
4.1.3.5	Herstellung der $CoCl_2$- und LiCl-Lösungen und Durchführung der Messungen	53
4.1.3.6	Ergebnisse und Durchführung der Kobaltchloridmessungen	54
4.1.3.7	Herstellung der Lösungen für die Messungen im Uranylacetatsystem	56
4.1.3.8	Ergebnisse und Diskussion der Überführungszahlmessungen	59
4.2	Die Leitfähigkeitsmessungen	69
5	Ergebnisse der Rechnung für die Teilchenkonzentrationen im Uranylacetatsystem	76
6	Berechnung der Leitfähigkeiten	87
6.1	Die Äquivalentleitfähigkeit	87
6.2	Die Berechnung der Leitfähigkeit der Uranylkomponente	91
7	Zusammenfassung	95

Verzeichnis der verwendeten Symbole

a	Aktivität
a	absolutes Glied der Geradengleichung
A	Anionenkomponente
b	Anstieg in der Geradengleichung
c	Äquivalentkonzentration
c_i	Äquivalentkonzentration der Teilchensorte i
c_j	Äquivalentkonzentration der Ionensorte j
c_R	Äquivalentkonzentration der Ionenkomponente R
c_u	Äquivalentkonzentration der assoziierten Teilchen u
C	Zellkonstante
d	Rohrdurchmesser
e_o	Elementarladung
E	elektrische Feldstärke
F	Faradaysche Konstante
f	Aktivitätskoeffizient
G	Leitwert
i	Teilchenart
i	Stromdichte
I	Stromstärke
I_o	von Lösungsmittel überführter Strom
I_j	von der Ionensorte j überführter Strom
I_R	Komponentenstrom
j	Ionensorte
K	Kraft
K	Kationenkomponente
K_D	thermodynamische Dissoziationskonstante
K_K	Komplexbildungskonstante
$\varkappa$	spezifische Leitfähigkeit
$\varkappa_o$	spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels
$\varkappa_{Lsg}$	spezifische Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung
$\varkappa_1$	spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten

l	Länge eines Leiters
l_R	Wanderungsstrecke der Komponente R
Λ	Äquivalentleitfähigkeit
Λ_o	Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung
λ_j	Ionenleitfähigkeit der Ionensorte j
λ_j^o	Ionenleitfähigkeit der Ionensorte j bei unendlicher Verdünnung
λ_R	Komponentenleitfähigkeit
λ_R^o	Komponentenleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung
m_j	molare Konzentration der Ionensorte j
m	Molarität
M	Molekulargewicht
n	Konzentrationsmaß $val.l^{-1}$
$n_{R;i}$	Äquivalente von R in einem Mol der Teilchenart i
$n^*_{R;i}$	Mole von R in einem Mol der Teilchenart i
$\tilde{n}_{R;i}$	Äquivalente von R in einem Äquivalent der Teilchenart i
N_L	Loschmidtsche Zahl
N_i	Anzahl der Teilchen der Sorte i
^1N_i	Anzahl der Teilchen der Sorte i in der Volumeneinheit
N_j	Anzahl der Ionen der Sorte j
^1N_j	Anzahl der Ionen der Sorte j in der Volumeneinheit
N_R	Nettozahl der Komponenteneinheiten
q	Querschnitt
Q	Ladungsmenge
R	Komponente
T	Temperatur
t	Zeit

t_j	Hittorfsche Überführungszahl der Ionensorte j
T_R	Komponentenüberführungszahl
T_{beob}	beobachtete Komponentenüberführungszahl
T_{korr}	korrigierte Überführungszahl
u	Index für undissoziierte Teilchen
u_i	Beweglichkeit der Teilchensorte i
u_j	Beweglichkeit der Ionensorte j
u_R	Beweglichkeit der Komponente R
v	Volumen
v_i	Geschwindigkeit der Teilchensorte i
v_j	Geschwindigkeit eines Ions der Sorte j
v_R	Geschwindigkeit der Komponente R
v_u	Geschwindigkeit der undissoziierten Teilchen u
v_{Gr}	Grenzschichtgeschwindigkeit
w_j	Reibungswiderstand
z_i	Ladung eines Teilchens der Sorte i
z_j	Ladung der Ionensorte j
z_R	Ladung der Komponente R

1 Einleitung und Problemstellung

Trennungen der Aktiniden-Elemente voneinander und von anderen Elementen erfolgen zur Zeit fast ausschließlich durch Ionenaustausch oder durch Extraktion, beispielsweise mit Tributylphosphat. Elektrochemische Verfahren sind dafür bisher kaum zum Tragen gekommen. Dies liegt unter anderem am Mangel an physiko-chemischen Daten, die Voraussagen über Trenneffekte zulassen würden.

Solche Angaben wären aber speziell bei Transuranen sehr wichtig, da es hierbei aufgrund der schwierigen Handhabung der Substanzen vorteilhaft ist, mit möglichst wenigen Experimenten hinreichende Aussagen über Trennmöglichkeiten zu erzielen. Weiterhin würden die Kenntnisse dieser Daten Rückschlüsse auf die Aktivitätskoeffizienten zulassen, wodurch eine Optimierung der oben genannten Verfahren bewirkt werden könnte.

Bestimmte elektrochemische Messungen, z.B. Abscheidung der reinen Metalle und Ermittlung von Redoxpotentialen, liegen für Elektrolytsysteme des Urans, Neptuniums und Plutoniums in geringem Umfang vor. Dagegen existieren erhebliche Schwierigkeiten bei der Untersuchung von Transportvorgängen - selbst in wäßrigen Transuransalzlösungen. (Allein die Gegenstromelektrolyse ist bisher empirisch zur Trennung von Transuranionen herangezogen worden.[1]) Die Gründe für diesen Mangel sind offensichtlich in zwei Problemen zu suchen.

Erstens bestehen die Lösungen eines Transuransalzes in den meisten Fällen aus verschiedenen Ionenarten und unterschiedlichen Ionenaggregaten. Die Konzentrationen dieser Teilchenarten sind wiederum über Gleichgewichte verknüpft. Deswegen gestaltet sich die theoretische Erfassung solcher Systeme schwierig. Zweitens sind die Lösungen oft nur in stark saurer

Medien beständig, so daß der Fremdionenanteil in diesen Elektrolytgemischen beträchtlich ist. Ferner ist zu berücksichtigen, daß sich Redoxpotentiale der einzelnen Oxidationsstufen oft nur geringfügig unterscheiden. Das Vorliegen ein und derselben Oxidationsstufe ist also nicht unbedingt gewährleistet.

Da die Aktiniden-Elemente, analog zu den Lanthaniden, untereinander ein chemisch ähnliches Verhalten zeigen, erscheint es sinnvoll, für die Untersuchung von Transportvorgängen zunächst ein relativ handhabungssicheres Element dieser Reihe, das kein Transuranelement ist, als Modellsubstanz auszuwählen. Dann können Analogieschlüsse zu den Transuranen gezogen und die gewonnenen experimentellen Erkenntnisse unter Modifizierung der Versuchsbedingungen mit einem relativ geringen Aufwand übertragen werden.

Die Schlüsselgröße für Voraussagen über elektrochemische Trennungen undfür viele analytische Bestimmungsmethoden, z.B. Konduktometrie, Polarographie, Amperometrie, ist die Ionenbeweglichkeit. Letztere kann aus Leitfähigkeits- und Überführungszahlmessungen ermittelt werden. Deshalb haben Mac Innes, Longsworth, Gordon und Shedlovsky in anderen wäßrigen Elektrolytsystemen,insbesondere denjenigen der Alkali- und Erdalkalihalogenide, eine große Anzahl von Präzisionsmessungen dieser Größe durchgeführt. [2,3,4,5] Darüber hinaus konnte durch diese Untersuchungen die Debye-Hückel-Onsager-Theorie experimentell überprüft werden. Präzisionsmessungen in nichtwäßrigen Elektrolytsystemen sowie Bestimmungen in komplexen Elektrolyten bzw. Elektrolytgemischen sind dagegen nur in geringem Maße vorhanden.[23,26]

Dieser Mangel an Meßdaten hat offensichtlich zwei Gründe, die von theoretischer und methodischer Art sind.

Der erste besteht in folgender Tatsache: Aus den Meßdaten lassen sich oftmals keine Aussagen über ionenspezifische Größen, wie z.B. die Ionenleitfähigkeit, treffen. Eine mathematische Erfassung dieser Vorgänge gelingt allein mit Hilfe des erst in jüngster Zeit entwickelten Komponentensystems.[6,7]
Der zweite Grund liegt bei der Schwierigkeit der Überführungszahlmessungen. Zur Bestimmung dieser Größe existieren drei nicht universell anwendbare Meßverfahren:

Das Verfahren nach Hittorf: Hier werden die Konzentrationsveränderungen der Teilchen nach einer Elektrolyse ermittelt. Dieses Verfahren ist durch die Analytik begrenzt.

Das EMK-Verfahren: Dieses scheitert oft daran, daß reversibel arbeitende Elektroden, insbesondere in nichtwäßrigen Systemen, meistens nicht vorhanden sind. Außerdem wirken sich die geringen Potentialdifferenzen negativ auf die Genauigkeit aus.

Das Moving-Boundary-Verfahren: Dieses Verfahren beruht auf der Wanderung einer Grenzschicht zwischen zwei Elektrolytlösungen im elektrischen Feld. Diese Methode wurde inzwischen soweit entwickelt, daß Fehler von ca. $\pm$ 0,1 % der Regelfall sind.[3,4,5,24]
Bei dem letztgenannten Verfahrenbestehen zwei weitere Schwierigkeiten. Die erste ist die Auswahl einer geeigneten Indikatorlösung. Die zweite ist die Lokalisierung der Grenzschicht. Zur Lösung dieses Problems gibt es mehrere Möglichkeiten. Die älteste ist die optische Lokalisierung [8,9], bei der durch eine geeignete Vorrichtung die unterschiedliche Färbung von Lösungen beobachtet wird. Später wurden die verschiedenen Brechungsindices der Lösungen verwendet.[20,25] Diese beiden Möglichkeiten sind bis zu Konzentrationen von $3 \cdot 10^{-3}$n anwendbar. Für geringere Konzentrationen, besonders in nichtwäßrigen Medien,

haben sich die Leitfähigkeitsmethode [10-13] und das von G. Marx [14-16] entwickelte Radioisotopenverfahren bewährt. Letzteres läßt es sogar zu, in chemisch identischen Lösungen Grenzschichtwanderungen meßtechnisch zu verfolgen.

Inzwischen ist es soweit vervollkommnet worden, daß außer γ- und starken ß-Strahlern auch schwache ß- und α-Strahler als Leitisotope verwendet werden können.[17] Außerdem ist die Untersuchung nichtwäßriger Systeme bei geringen Konzentrationen möglich.[24]

Für die Messungen an Transuransalzlösungen erscheint es daher sinnvoll, auch das Radioisotopenverfahren zu Überführungszahlmessungen heranzuziehen, da man hierbei eine gute Lokalisierungsmöglichkeit der Grenzschicht aufgrund der α-Strahlung dieser Elemente besitzt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, an einer Modellsubstanz die experimentellen Erfordernisse für die Untersuchung von Transportvorgängen an Transuransystemen zu erarbeiten. Dabei soll das Komponentensystem auf diese Substanz als Beispiel für die Transurane angewendet werden.

Die Modellsubstanz soll folgende Bedingungen erfüllen: Sie soll erstens ein relativ handhabungssicheres Salz eines Aktinidenelements sein, so daß bei den Messungen nicht auf die Glove-Box-Technik zurückgegriffen werden muß. Dies ist insofern wichtig, weil für die Modellsubstanz auch eine Indikatorlösung zu suchen ist. Letzteres erweist sich oft als experimentell sehr aufwendig. Die an der Modellsubstanz gefundene Indikatorlösung ließe sich dann auf die Messungen mit Transuransalzlösungen aufgrund der oben geschilderten Analogie der Elemente übertragen. Auf diese Weise ist es möglich, den experimentellen Aufwand bei solchen Untersuchungen zu vereinfachen.

Zweitens soll die Modellsubstanz über Gleichgewichte verknüpfte Teilchenarten besitzen.

Die geforderten Bedingungen werden durch Uranylsalze erfüllt.

Zwar haben Kraus [18] und Longsworth [19] bereits Überführungszahlen und Leitfähigkeiten des Uranylions in UO_3/HCl-Lösungen im Rahmen des Manhattan-Projekts bestimmt, jedoch fehlen dabei detailierte Angaben über experimentelle Einzelheiten. Deswegen sollte für die Messungen zunächst Uranylnitrat betrachtet werden. Dann wurden Uranylacetat-Komplexe zur Untersuchung herangezogen, da diese für praktisch angewandte Trennungen interessant sind. Für diese Komplexe sind die Bildungskonstanten für die einzelnen Teilchen bekannt. Somit kann hierbei die oben geforderte Anwendung des Komponentensystems gezeigt werden.

Ferner war durch kombinierte Überführungs- und Leitfähigkeitsmessungen die Beweglichkeit der Uranylkomponente und deren Konzentrationsabhängigkeit zu bestimmen.

Uranylsalze haben jedoch den Nachteil, daß die Strahlungsausbeute des natürlichen Urans im Verhältnis zu anderen Transuranen sehr gering ist [27]. Deswegen kann hierbei nicht auf das Radioisotopenverfahren in der herkömmlichen Art zurückgegriffen werden. Es bietet sich lediglich die Möglichkeit an, eine radioaktiv markierte Lösung als Indikator nachwandern zu lassen [24].

Daher ist es sinnvoll, für die Messungen auch das optische Verfahren einzusetzen. Zu diesem Zweck sollte eine modifizierte Schlieren-Pattern-Apparatur aufgebaut werden [20].

Die Arbeit soll als Beitrag zur elektrolytischen Trennung von Transuranen gesehen werden.

2 Einführung in die theoretischen Grundlagen

In den folgenden Kapiteln sollen die wichtigsten theoretischen Grundlagen für Überführungszahlmessungen beschrieben werden. Anschließend sollen diese Ableitungen auf das vorliegende Uranylsystem übertragen werden.

2.1 Ionenwanderung im elektrischen Feld

Auf ein Ion j der elektrochemischen Valenz z_j in einer Elektrolytlösung wirkt in einem homogenen elektrischen Feld der Stärke $\vec{E}$ eine Kraft $\vec{K}_j$ ein. Für ihren Betrag gilt

$$K_j = |z_j| \cdot e_o \cdot E \qquad (1)$$

(e_o = Elementarladung)

Dieser Kraft wirkt eine durch die Reibung der Ionen mit den Lösungsmittelmolekülen bedingte Reibungskraft entgegen, so daß eine gleichförmige Wanderungsgeschwindigkeit vom Betrag v_j resultiert.

$$v_j = \frac{|z_j| \cdot e_o \cdot E}{w_j} \qquad (2)$$

(w_j = Reibungskoeffizient)

Der für jede Ionenart j in einem bestimmten Medium charakteristische Faktor $\frac{|z_j| \cdot e_o}{w_j}$ wird bekanntlich als Beweglichkeit u_j definiert:

$$u_j = \frac{|z_j| \cdot e_o}{w_j} = \frac{v_j}{E} \qquad (3)$$

Ist ${}^1N_j$ die Teilchenkonzentration in der Elektrolytlösung, so passieren beim Anlegen des Feldes E während der Zeit t

$$N_j = {}^1N_j \cdot q \cdot l_j = {}^1N_j \cdot q \cdot v_j \cdot t \qquad (4)$$

Ionen eine senkrecht zur Stromrichtung und ruhend zum Lösungsmittel gedachte Ebene (Bezugsebene) des Querschnitts q. (l_j ist dabei die von einem Ion j in der Zeit t mit der Geschwindigkeit v_j zurückgelegte Strecke.)

Unter der Berücksichtigung der Ionenladung $|z_j| \cdot e_o$ gilt für den von der Ionenart j transportierten Strom I_j die Gleichung

$$I_j = e_o \cdot q \cdot |z_j| \cdot {}^1N_j \cdot v_j = e_o \cdot E \cdot q \cdot {}^1N_j \cdot |z_j| \cdot u_j \qquad (5)$$

und für die Dichte i des Gesamtstromes I

$$i = \frac{I}{q} = e_o \cdot E \cdot \sum_j {}^1N_j \cdot |z_j| \cdot u_j \qquad (6)$$

Aus dem Ohmschan Gesetz $i = \varkappa \cdot E$ ergibt sich die spezifische Leitfähigkeit zu:

$$\varkappa = e_o \sum_j {}^1N_j \cdot |z_j| \cdot u_j \qquad (7)$$

Bei Einführung der Faradayschen Konstanten $F = e_o \cdot N_L$

(N_L = Avogadrosche Konstante) und der molaren Konzentration m_j der Ionenart j ($m_j \cdot N_L = {}^1N_j$) läßt sich (7) schreiben als

$$\varkappa = F \sum_j |z_j| \cdot m_j \cdot u_j = \sum_j c_j \cdot \lambda_j \qquad (8)$$

wobei $\lambda_j = F \cdot u_j$ die Ionenleitfähigkeit ist.

($c_j = m_j \cdot z_j$ = Äquivalentkonzentration)

Ist in einem gegebenen Lösungsmittel nur ein Elektrolyt gelöst, liegt also kein Elektrolytgemisch vor. So gilt:

$$\varkappa = c \cdot \Lambda \qquad (8a)$$

(Λ = Äquivalentleitfähigkeit)

2.2 Die Überführungszahl

2.2.1 Die Hittorfsche Überführungszahl

Als Hittorfsche Überführungszahl t_j wird das Verhältnis des von der Ionenart j transportierten Stromes I_j zum Gesamtstrom I verstanden.

Aus den Gleichungen (5), (7) und (8) ergibt sich

$$t_j = \frac{I_j}{I} = \frac{{}^1N_j \cdot |z_j| \cdot u_j}{\sum_j {}^1N_j \cdot |z_j| \cdot u_j} = \frac{m_j \cdot |z_j| \cdot u_j}{\sum_j m_j \cdot |z_j| \cdot u_j} = \frac{c_j \cdot \lambda_j}{\sum_j c_j \cdot \lambda_j} \quad . \quad (9)$$

Liegt in einem gegebenen Lösungsmittel allein ein starker in zwei Ionenarten dissoziierender Elektrolyt vor, so ist: $c_j = c$. Daraus folgt:

$$t_j = \frac{\lambda_j}{\Lambda} = \frac{u_j \cdot F}{\Lambda} \quad . \quad (10)$$

Aus dieser fundamentalen Gleichung lassen sich unter den getroffenen Voraussetzungen Ionenbeweglichkeiten aus Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen errechnen.

Aus den Gleichungen (5), (6), (9) ergibt sich allgemein:

$$\sum_j t_j = 1 \quad . \quad (10a)$$

2.2.2 Die Komponentenüberführungszahl

Die Hittorfsche Überführungszahl ist eine ionenspezifische Größe. Leider ist ihre Bestimmung in vielen Fällen, wie zum Beispiel bei schwachen und assoziierten Elektrolyten, beim Vorliegen von stufenweiser Dissoziation, Hydrolyse, Komplex- und Tripelionenbildung und beim Solvathüllentransport aus den Meßgrößen nicht direkt, unter Umständen sogar überhaupt nicht möglich.

Zur Beseitigung dieses Nachteils wurde die Komponentenüberführungszahl eingeführt.[21] Unter Ionenkomponente soll ein ionenbildender Teil des Elektrolytmoleküls verstanden werden, gleichgültig ob oder in welchem Ausmaß er tatsächlich in der Lösung vorliegt.

Bedingung ist dabei, daß sich erstens alle in dem betreffenden Lösungsmittel vorliegenden Teilchenarten additiv aus den gewählten Ionenkomponenten aufbauen lassen und zweitens diese mindestens die kleinsten jeweils in Lösungen vorkommenden Bausteine des Elektrolyten sind. Bei näherer Kenntnis des Elektrolytsystems können auch größere Bausteine des Elektrolytmoleküls als Ionenkomponente gewählt werden.

So enthält zum Beispiel eine alkalische KH_2PO_4-Lösung die Kationenkomponenten K und H und die Anionenkomponenten PO_4 und OH, in wäßriger Lösung sind dagegen wegen der geringen Konzentration an PO_4^{3-}-Ionen K, H undHPO_4 zu wählen, während in saurer Lösung K, H, H_2PO_4 und die Säurerestkomponente X als Komponenten eingesetzt werden können.

Man definiert die Komponentenüberführungszahl in Analogie zur Hittorfschen als

$$T_R \equiv \frac{I_R}{I} \quad . \qquad (11)$$

Hierbei ist I_R der formale Strom, der von der Komponente R im elektrischen Feld über die oben definierte hypothetische Bezugsebene transportiert wird. (s.S. 7)

Zur Verknüpfung von T_R mit den mikrokosmischen Größen soll von den folgenden Überlegungen ausgegangen werden:
Die Komponente R möge in Lösung in i Teilchenarten enthalten sein, davon in Form von j Ionen und u ungeladenen Spezies. Letztere können in den Solvathüllen der verschiedenen Ionen sowohl in Richtung der Kathode als auch der Anode transportiert werden. Die Nettozahl N_R der Komponenteneinheiten, die bei diesem Transport die Bezugsebene während der Zeit t passieren, ist

$$N_R = \frac{z_R}{|z_R|} \sum_i N_i \cdot n^*_{R;i} \quad . \qquad (12)$$

Hierbei ist N_i die Nettozahl der die Komponente beinhaltenden Teilchen der Art i, die die Bezugsebene in der Zeit t überqueren. $n^*_{R;i}$ ist die Anzahl der Mole der Ionenkomponente R in einem Mol der Teilchenart i. z_R ist die elektrochemische Valenz, die die Komponente R besitzen würde, läge sie als Ion vor.
Der Faktor $\frac{z_R}{|z_R|}$ legt die Richtung des Nettotransports der Komponente R fest. Er sorgt dafür, daß N_R dann positiv wird, wenn der Nettotransport in die Richtung erfolgt, in die auch R als Ion wandern würde.

Für die formale Komponentenladung Q_R, d.h. diejenige Ladung, die von der Komponente R in Richtung der Kathode oder Anode über die Bezugsebene in der Zeit t formal transportiert wird, gilt dann

$$Q_R = |z_R| \cdot N_R \cdot e_o \quad . \qquad (13)$$

Daraus folgt für den Komponentenstrom

$$I_R = \dot{Q}_R = \dot{N}_R \cdot |z_R| \cdot e_o = \frac{z_R \cdot |z_R|}{|z_R|} \cdot e_o \sum_i \dot{N}_i \, n^*_{R;i} \quad . \qquad (14)$$

Berücksichtigt man, daß in Analogie zu Gleichung (4) und (8) gilt:

$$|z_R| \cdot n^*_{R;i} \cdot \dot{N}_i = c_i \cdot N_L \cdot q \cdot \tilde{n}_{R;i} \cdot v_i \quad , \qquad (15)$$

wobei c_i die Äquivalentkonzentration der Teilchenart i ist, so folgt für I_R:

$$I_R = \frac{z_R}{|z_R|} \cdot F \cdot q \cdot \sum_i c_i \cdot v_i \cdot \tilde{n}_{R;i} \quad . \qquad (16)$$

($\tilde{n}_{R;i}$ ist die Anzahl der Äquivalente der Komponente R in einem Äquivalent der Teilchenart i.)

Aus der Gleichung (11) ergibt sich mit (16) und (6) für die Komponentenüberführungszahl

$$T_R = \frac{I_R}{I} = \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \sum_i c_i \cdot \tilde{n}_{R;i} \cdot v_i}{\sum_j c_j \cdot v_j} \qquad (17)$$

und aus den Gleichungen (7), (8), (10)

$$T_R = \frac{I_R}{I} = \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \sum_i c_i \cdot \tilde{n}_{R;i} \cdot u_i}{\sum_j c_j \cdot u_j}$$

$$= \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \sum_i c_i \cdot \tilde{n}_{R;i} \cdot \lambda_i}{\sum_j m_j \cdot |z_j| \cdot \lambda_j} = \frac{z_R \sum_i m_i \cdot n^*_{R;i} \cdot \lambda_i}{\sum_j m_j \cdot |z_j| \cdot \lambda_j}$$

$$= \frac{z_R \sum_i m_i \cdot n^*_{R;i} \cdot \lambda_i}{\sum_j c_j \cdot \lambda_j} \quad . \qquad (18)$$

2.2.2.1 Die Komponentengeschwindigkeit

Um einen zu (5) analogen Ausdruck für den Komponentenstrom I_R zu erhalten, wird Gleichung (16) mit c_R (Komponentenkonzentration) erweitert. Dann folgt:

$$I_R = F \cdot q \cdot c_R \cdot \frac{z_R}{|z_R|} \sum_i \frac{c_i}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R;i} \cdot v_i \quad . \qquad (19)$$

Wie man leicht sieht, ist

$$\frac{c_i}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R;i} \equiv p \qquad (20)$$

diejenige Wahrscheinlichkeit p, die Komponente R in der i-Form anzutreffen. Dann stellt der Ausdruck

$$\frac{z_R}{|z_R|} \sum_i \frac{c_i}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R;i} \cdot v_i$$

einen Mittelwert der Geschwindigkeit der Komponente in den einzelnen i-Formen dar, der als Komponentengeschwindigkeit v_R bezeichnet werden soll.

$$v_R \equiv \frac{z_R}{|z_R|} \sum_i \frac{c_i}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R;i} \cdot v_i \qquad (21)$$

Legt man das Vorzeichen von v_i durch einen Faktor $f_i = \frac{z_i}{|z_i|}$ fest, so läßt sich schreiben

$$v_R = \frac{z_R}{|z_R|} \sum_i \frac{c_i}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R;i} \cdot |v_i| \cdot \frac{z_i}{|z_i|} \qquad (22)$$

Gleichung (22) läßt sich aufspalten in einen Term, der die Wanderung der Ionen j beschreibt, und einen, der den Transport der ungeladenen Teilchen u in den Solvathüllen der Ionen j berücksichtigt:

$$v_R = \frac{z_R}{|z_R|} \left[\sum_j \frac{c_j}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R;j} \cdot v_j \cdot \frac{z_j}{|z_j|} + \right.$$

$$\left. + \sum_u \frac{c_u}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R;u} \cdot |v_u| \cdot \frac{z_u}{|z_u|} \right] \qquad (23)$$

c_u ist die Äquivalentkonzentration der ungeladenen Teilchen u, v_u ihre Geschwindigkeit, $\frac{z_u}{|z_u|} = f_u$ das Vorzeichen derselben und $\tilde{n}_{R;u}$ die Anzahl der Äquivalente der Komponente R pro Äquivalent von u.

Die Geschwindigkeit der Teilchen u ist ihrerseits wieder der Mittelwert der Geschwindigkeiten der sie transportierenden Ionen j. Daher kann man schreiben: [28]

$$|v_u| \cdot \frac{z_u}{|z_u|} = v_u = \sum_j v_{u,j} \cdot \frac{z_{u,j}}{|z_{u,j}|} \cdot \frac{c_{u,j}}{c_u} \quad . \quad (24)$$

Damit ist der Transport der Teilchen u auf die Ionenwanderung zurückgeführt worden.

$c_{u,j}$ ist dabei die Äquivalentkonzentration der ungeladenen Teilchen, die von den Ionen der Art j befördert werden, $z_{u,j}$ die Ladung des betreffenden Zentralions und $v_{u,j} = \tilde{v}_j$ seine Geschwindigkeit.

An sich dürfte die Wanderungsgeschwindigkeit $\tilde{v}_j$ eines j-Ions, das in seiner Solvathülle nur Lösungsmittelmoleküle besitzt, unterschiedlich sein von derjenigen eines Ions derselben Art, das noch undissoziierte Teilchen der Art u transportiert. Beide Geschwindigkeiten sind jedoch nicht bestimmbar. Dagegen wird diesem Unterschied beim meßtechnisch zugänglichen v_j durch deren Konzentrationsabhängigkeit Rechnung getragen. c_u ist die Äquivalentkonzentration der ungeladenen Teilchen der Art u.

$\frac{c_{u,j}}{c_u}$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein ungeladenes Teilchen der Art u in der Solvathülle eines Ions der Art j vorliegt.

Verknüpft man Gleichung (23) mit (24), ergibt sich für v_R:

$$v_R = \frac{z_R}{|z_R|}\left[\sum_j \frac{c_j}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R;j} \cdot v_j \cdot \frac{z_j}{|z_j|} + \right.$$

$$\left. + \sum_u \frac{c_u}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R;u} \sum_j v_{u,j} \frac{z_{u,j}}{|z_{u,j}|} \cdot \frac{c_{u,j}}{c_u}\right] \quad . (25)$$

Im Gegensatz zu dieser Auffassung schlägt Spiro [22] vor, in einem System nur Ionenarten zu unterscheiden; d.h. jedes Ion j, das in der Solvathülle ein anderes ungeladenes Teilchen u besitzt, gehört demzufolge zu einer anderen Ionenart j.

Dieses Modell hat den Nachteil, daß Ionenkonzentrationen über gegebene Dissoziationskonstanten nicht mehr aus analytischen Konzentrationen zu berechnen sind.

Gleichung (25) läßt sich durch Multiplikation mit $\frac{1}{E}$ umformen zu $u_R = \frac{v_R}{E}$, so daß man die Komponentenbeweglichkeit erhält, aus der dann sofort die Komponentenleitfähigkeit λ_R zu:

$$\lambda_R = \frac{z_R}{|z_R|}\left[\sum_j |\lambda_j| \cdot \frac{z_j}{|z_j|} \cdot \tilde{n}_{R;j} \cdot \frac{c_j}{c_R} + \right.$$

$$\left. + \sum_u \frac{c_u}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R;u} \cdot \sum_j \lambda_{u,j} \cdot \frac{z_{u,j}}{|z_{u,j}|} \cdot \frac{c_{u,j}}{c_u}\right]$$

$$= \frac{z_R}{|z_R|}\left[\sum_j \lambda_j \cdot \frac{z_j}{|z_j|} \cdot \tilde{n}_{R;j} \cdot \frac{c_j}{c_R} + \sum_u \lambda_u \cdot \frac{c_u}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R;u}\right]$$

$$= \frac{z_R}{|z_R|} \sum_i \lambda_i \cdot \frac{c_i}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R;i} \qquad (26)$$

folgt.

Aus den Gleichungen (18) und (26) erhält man die allgemein gültige Beziehung für mehrere, in einem Lösungsmittel gelöste Elektrolyte:

$$\lambda_R = \frac{T_R \cdot \varkappa}{c_R} \quad . \qquad (27)$$

Für den Sonderfall, daß im gegebenen Lösungsmittel ein Elektrolyt gelöst ist, gilt:

$$\lambda_R = \frac{T_R \cdot \Lambda \cdot c}{c_R} \quad . \qquad (27a)$$

Liegt dieser Elektrolyt in zwei Komponentenarten vor ($c_R = c$), so folgt der der Gleichung (10) analoge bekannte Ausdruck

$$\lambda_R = T_R \cdot \Lambda \quad . \qquad (27b)$$

2.2.2.2 Die Summation der Komponentenüberführungszahl

Die Gleichung (18) für die Komponentenüberführungszahl in der Form

$$T_R = \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{z_R}{|z_R|} \sum_i c_i \cdot |\lambda_i| \cdot \frac{z_i}{|z_i|} \cdot \tilde{n}_{R;i} \qquad (18a)$$

läßt sich unter den genannten Gesichtspunkten aufteilen in

$$T_R = \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{z_R}{|z_R|} \left[\sum_j c_j \cdot \lambda_j \cdot \frac{z_j}{|z_j|} \cdot \tilde{n}_{R;j} + \right.$$

$$\left. + \sum_u c_u \cdot |\lambda_u| \cdot \frac{z_u}{|z_u|} \cdot \tilde{n}_{R;u} \right] . \qquad (18b)$$

Der erste Term soll als T_a, der zweite als T_b bezeichnet werden. Summiert man über alle T_R, so muß auch über alle T_a und T_b summiert werden. Es gilt für T_a unter Berücksichtigung der Definitionsgleichung für die Hittorfsche Überführungszahl (10):

$$\sum_R T_a = \sum_R \frac{z_R}{|z_R|} \sum_j t_j \frac{z_j}{|z_j|} \cdot \tilde{n}_{R;j} . \qquad (28)$$

Aus der Elektroneutralitätsbedingung [28]

$$\sum_R \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \tilde{n}_{R;j} = \frac{z_j}{|z_j|} \qquad (29)$$

folgt:

$$\sum_R T_a = \sum_j t_j \cdot \left[\frac{z_j}{z_j} \right]^2 = \sum_j t_j \equiv 1 . \qquad (30)$$

Für den Term $\sum_R T_b$ gilt nun folgende Überlegung:
Schleppen die Ionen j in der Solvathülle aus zwei Komponentenarten A und K bestehende undissoziierte Teilchen mit, so verarmt dadurch beispielsweise die Komponente A in demselben Maße jenseits der Bezugsebene wie K diesseits zunimmt.

Es gilt allgemein aufgrund der Äquivalentbeziehung

$$\sum_A \tilde{n}_{A;u} = \sum_K \tilde{n}_{K;u} \quad . \tag{31}$$

(A bzw. K sind die Indices für Anionen- bzw. Kationenkomponentenarten.)

Für (31) läßt sich unter Einbringung des Vorzeichens in die Summe $\sum_A \tilde{n}_{A;u}$ schreiben:

$$\sum_K \tilde{n}_{K;u} - \sum_A \tilde{n}_{A;u} = \sum_K \tilde{n}_{K;u} + \sum_A (-1) \cdot \tilde{n}_{A;u} = 0 \quad . \tag{32}$$

Unter Berücksichtigung, daß $\frac{z_R}{|z_R|}$ für ein Kation (+ 1) und für ein Anion (- 1) ist, kann man zusammenfassen zu:

$$\sum_K \frac{z_K}{|z_K|} \cdot \tilde{n}_{K;u} + \sum_A \frac{z_A}{|z_A|} \cdot \tilde{n}_{A;u} = \sum_R \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \tilde{n}_{R;u} = 0 \quad . \tag{33}$$

Nach (18b) folgt:

$$\sum_R T_b = \sum_R \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \tilde{n}_{R;u} \sum_u \frac{c_u \cdot |\lambda_u|}{\varkappa} \cdot \frac{z_u}{|z_u|} \quad . \tag{34}$$

Da $\sum_R \frac{z_R}{z_R} \cdot \tilde{n}_{R;u} = 0$ ist, ist auch $\sum_R T_b = 0$.

Daraus folgt mit (30)

$$\sum_R T_R = 1 \quad . \tag{35}$$

2.3 Das Verfahren der wandernden Grenzschichten

2.3.1 Das Prinzip

Bei diesem Verfahren wird in einem Rohr eine Grenzschicht erzeugt, die entweder aus einer gemeinsamen Kationenkomponente (Fall a) und zwei Anionenkomponenten oder aus zwei Kationenkomponenten (Fall b) und einer gemeinsamen Anionenkomponente bestehen können. Diese Grenzschicht wandert nun im elektrischen Feld je nach Wahl der unterschiedlichen Komponenten in Richtung Anode (a) oder Kathode (b).

Da die Wanderungsgeschwindigkeit der Komponente v_R gleich der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht v_{Gr} ist, gilt mit Gleichung (3):

$$v_R = v_{Gr} = \frac{l_R}{t} = u_R \cdot E \quad . \tag{36}$$

Mit der Beziehung

$$u_R \cdot F = \lambda_R \tag{36a}$$

und dem Ohmschen Gesetz in der Form $I = \varkappa . E . q$ ergibt sich aus Gleichung (36):

$$\lambda_R = \frac{F . l_R . q . \varkappa}{I . t} = \frac{F . v_{Gr} . q . \varkappa}{I} \quad . \tag{37}$$

Multipliziert man diese Gleichung mit der Äquivalentkonzentration c_R der Komponente und dividiert durch die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$, so läßt sich schreiben:

$$\frac{\lambda_R}{\varkappa} \cdot c_R = T_R = \frac{c_R . F . v_{Gr} . q}{I} \quad . \tag{38}$$

Als Sonderfall dieser Bestimmungsgleichung (38) gilt nach den unter Kap. 2.2.2.1 genannten Bedingungen, wenn $c_R = c$ ist,

$$T_R = \frac{c . F . v_{Gr} . q}{I} \quad . \tag{38a}$$

Gleichung (38) für das Grenzflächenverfahren, die alle zu messenden Größen enthält, ist ein Sonderfall. Liegt die zu messende Komponente R beidseitig der Grenzschicht vor, so erfolgt durch diese ein Durchsatz der Komponente. In diesen Fällen gilt, da im Meßrohr $q_1 = q_2$ ist: [7]

$$T_{R_2} - T_{R_1} = \frac{v_R \cdot F}{I \cdot t} (c_{R_2} - c_{R_1}) \quad . \qquad (39)$$

Dies ist die Beschreibung für eine Konzentrationsgrenzschicht. Sie geht in die spezielle Gleichung (38a) über, wenn die Konzentration der Komponente in einer der beiden Elektrolytlösungen Null ist.

Die obige Gleichung (38a) gilt für den idealen Fall, bei dem das Lösungsmittel als Bezugssystem gewählt ist. Für den realen Fall, d.h. für den des Laborsystems, muß die Gleichung aufgrund der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels und der Volumeneffekte korrigiert werden.[29] Es gilt dann [30]

$$T_R = T_{R_{korr}} = \frac{T_{R_{beob}}}{\left(1 - \frac{\varkappa_0}{\varkappa_{Lsg}}\right)} + c.\triangle v \quad , \qquad (40)$$

wobei $\varkappa_0$ die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels und $\varkappa_{Lsg}$ die spezifische Leitfähigkeit der Lösung ist.

$\triangle v$ gibt erstens bei der Elektrolyse die auftretenden Volumenänderungen in den Elektrodenräumen wieder. Zweitens treten Verschiebungen der Lösungsmittelmoleküle durch eine Änderung der partiellen Molvolumina der in Gegenrichtung durch die Grenzschicht wandernden Ionen auf, was durch die Volumenkorrektur ebenfalls berücksichtigt wird.

2.3.2 Der Selbststabilisierungseffekt

Voraussetzung für das Grenzflächenwanderungsverfahren ist eine im elektrischen Feld wandernde scharfe Grenzschicht, die nicht durch Konvektion und Diffusion unscharf werden darf. Das bedeutet, daß die Komponenten 1 und 2 direkt an der Grenzschicht gleich schnell wandern müssen, so daß gilt

$$v_1 = v_2 \quad .$$

Es läßt sich aus der Gleichung (38) zeigen, daß daraus die Kohlrausch-Bedingung

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{T_{R_1}}{T_{R_2}} \tag{41}$$

folgt. [31]

Unter Berücksichtigung der Eigenleitfähigkeiten der Lösungen bzw. Lösungsmittel geht die Kohlrausch-Bedingung über in die allgemeine Form [17]

$$\frac{T_{R_1}}{T_{R_2}} = \frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{1 - \frac{\varkappa_{02}}{\varkappa_{Lsg2}}}{1 - \frac{\varkappa_{01}}{\varkappa_{Lsg1}}} \quad , \tag{42}$$

wobei $\varkappa_{0i}$ die Eigenleitfähigkeit der Lösungsmittel und $\varkappa_{Lsg\ i}$ die Leitfähigkeit der Lösungen ist.

3 Das Uranylacetat-System

Die in den vorangegangenen Kapiteln durchgeführten Berechnungen sollen hier auf das Uranylacetatsystem übertragen werden. Die Untersuchung dieses Systems gestaltet sich schwierig, da erstens in Analogie zu den Transuransystemen leichte Wechsel in den Oxidationsstufen möglich sind. Ferner spielen noch die Komplexgleichgewichte eine wesentliche Rolle. Selbstverständlich liefern die Meßergebnisse dann nur die Komponentenüberführungszahl.

Es soll zunächst allgemein die Abhängigkeit der Konzentrationen der die Uranylkomponente beinhaltenden Teilchenarten von den analytischen Konzentrationen an Uranylacetat und Essigsäure ausgerechnet werden. Damit lassen sich dann auch die Konzentrationen der anderen in der Lösung vorliegenden Teilchenarten ermitteln.

3.1 Allgemeine Berechnung der Konzentrationen der Teilchenarten

In einer wäßrigen Uranylacetatlösung liegt nach Longsworth[19], Mac Innes [33] und Sutton [34] die Uranylkomponente in den Kationenarten UO_2^{2+}, UO_2Ac^+, $U_2O_5^{2+}$, $U_3O_8^{2+}$ und $UO_3(OH)^+$ vor.

Dagegen konnte die zu erwartende Kationenart $UO_2(OH)^+$ bisher nur in Spuren nachgewiesen werden. [35]

Als Anionenarten, die Uranylkomponente enthalten, sind die Spezies $U_3O_8(OH)_4^{2-}$ und $UO_2Ac_3^-$ zu nennen [36,37], als ungeladene assoziierte Teilchenarten sind UO_2Ac_2 und $UO_3O_8(OH)_2$ anzuführen.[38,39] Nach Woodhead kommt das zu erwartende $UO_2(OH)_2$ nur intermediär bei der Bildung des schwerlöslichen $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$ vor. [40]

Im stark essigsauren Medium lassen sich aufgrund der Gleichgewichtskonstanten nur noch [42] die Kationenarten UO_2^{2+} und UO_2Ac^+, die Anionenart $UO_2Ac_3^-$ und die assoziierten Spezies UO_2Ac_2 erwarten.[41]

Ferner liegen in der Lösung noch die aus der Essigsäure stammenden Teilchen H^+, Ac^- und HAc vor. (Die Konzentration der OH^- -Ionen ist ca. 10^{-13}n und daher vernachlässigbar.)

(HAc soll in den folgenden Kapiteln als freie Essigsäure bezeichnet werden, Ac^- ist für den Essigsäurerest CH_3COO^- eingesetzt.)

Niedrigere Oxidationsstufen des Urans sollten durch die Wahl der Versuchsbedingungen auszuschließen sein.

Somit sind in der vorliegenden Lösung die Kationenarten H^+, UO_2^{2+}, UO_2Ac^+, die Anionenarten Ac^-, $(UO_2Ac_3)^-$ sowie die ungeladenen Teilchenarten HAc und UO_2Ac_2 zu betrachten.

Für die folgenden Ableitungen der Teilchenkonzentrationen werden die Aktivitäten a_i benutzt, die mit den Molaritäten ($[i]$) über $f_i \cdot [i] = a_i$ verknüpft sind. (f_i = Aktivitätskoeffizient der Teilchenart i, er wird für die undissoziierten Teilchen gleich 1 gesetzt.)

Diese Teilchenartkonzentrationen sind über folgende Gleichgewichte miteinander verknüpft:

$$\frac{[H^+] \cdot [Ac^-] \cdot f_{H^+} \cdot f_{Ac^-}}{[HAc]} = K_D \quad , \qquad (44)$$

(K_D = Dissoziationskonstante der Essigsäure HAc),

$$\frac{[UO_2Ac_3^-] \cdot f_{UO_2Ac_3^-}}{[UO_2^{2+}] \cdot f_{UO_2^{2+}} \cdot [Ac^-]^3 \cdot f_{Ac^-}^3} = K_K \quad ,$$

(K_K = Komplexbildungskonstante des Komplexes $UO_2Ac_3^-$) , (45)

$$\frac{[UO_2Ac^+] \cdot f_{UO_2Ac^+}}{[UO_2^{2+}] \cdot f_{UO_2^{2+}} \cdot [Ac^-] \cdot f_{Ac^-}} = K_1 \quad , \qquad (46)$$

(K_1 = Komplexbildungskonstante des Komplexes UO_2Ac^+) ,

$$\frac{\left[UO_2Ac_2\right]}{\left[UO_2^{2+}\right] \cdot f_{UO_2^{2+}} \cdot \left[Ac^-\right]^2 \cdot f_{Ac^-}^2} = K_2 \cdot \qquad (47)$$

(K_2 = Komplexbildungskonstante des Komplexes UO_2Ac_2).

Die Gleichungen reichen jedoch zur Bestimmung der Unbekannten nicht aus.
Weitere Gleichungen ergeben sich aus der Ladungsbilanz und aus der Tatsache, daß die Summe der Konzentrationen derjenigen Teilchenarten, die die UO_2-Komponente enthalten, der analytischen Einwaage m_{UO_2} an Uranylacetat entsprechen.

Analog muß sich die analytische Einwaage an Essigsäure m_{HAc} aus den Konzentrationen aller acetathaltigen Teilchen ergeben. (Da hierbei nur Ladungen und makroskopische Phänomene betrachtet werden, darf der Aktivitätskoeffizient nicht in Rechnung gesetzt werden.)
Es gilt:

$$\left[H^+\right] + 2\left[UO_2^{2+}\right] + \left[UO_2Ac^+\right] = \left[Ac^-\right] + \left[UO_2Ac_3^-\right] \qquad (48)$$

(Ladungsbilanz),

$$m_{UO_2} = \left[UO_2^{2+}\right] + \left[UO_2Ac^+\right] + \left[UO_2Ac_2\right] + \left[UO_2Ac_3^-\right] \qquad (49)$$

$$m_{HAc} = \left[HAc\right] + \left[UO_2Ac_3^-\right] + \left[Ac^-\right] - \left[UO_2Ac^+\right] \qquad (50)$$

(Massenbilanzen).

Die gesamten Gleichungen reichen jetzt zur Bestimmung der Unbekannten aus.

Die Gleichungen, die die Abhängigkeit der Konzentrationen der einzelnen Teilchen von den Einwaagen m_{UO_2}, m_{HAc} und von den Konstanten beschreiben, haben folgende Lösungen:

$$\left[UO_2Ac_3^-\right] =$$

$$= \frac{m_{UO_2} \cdot K_K \cdot \left[Ac^-\right]^3 \cdot \frac{f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{Ac^-}^3}{f_{UO_2Ac_3^-}}}{1 + K_1 \cdot \left[Ac^-\right] \cdot \frac{f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{Ac^-}}{f_{UO_2Ac^+}} + K_2 \cdot \left[Ac^-\right]^2 \cdot f_{Ac^-}^2 \cdot f_{UO_2^{2+}} +}$$

$$+ K_K \cdot \left[Ac^-\right]^3 \cdot \frac{f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{Ac^-}^3}{f_{UO_2Ac_3^-}} \quad . \qquad (51)$$

Für die Konzentration an freien Uranylionen ergibt sich:

$$\left[UO_2^{2+}\right] = \frac{m_{UO_2} - \left[UO_2Ac_3^-\right]}{1 + K_1\left[Ac^-\right] \cdot \frac{f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{Ac^-}}{f_{UO_2Ac^+}} + K_2 \cdot \left[Ac^-\right]^2 \cdot f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{Ac^-}^2} \quad , \qquad (52)$$

wobei für $\left[UO_2Ac_3^-\right]$ der aus der obigen Gleichung zuerhaltene Wert eingesetzt werden muß.

Die Wasserstoffionenkonzentration ergibt sich zu

$$\left[H^+\right] = \frac{K_D}{\left[Ac^-\right]\cdot N' \cdot f_{UO_2Ac_3^-} \cdot f_{UO_2Ac^+} \cdot f_{Ac^-} \cdot f_{H^+}} \cdot$$

$$\cdot \left[(m_{HAc} N' - \left[Ac^-\right] N') \cdot f_{UO_2Ac_3^-} \cdot f_{UO_2Ac^+} - \right.$$

$$- K_K \cdot m_{UO_2} \cdot \left[Ac^-\right]^3 \cdot f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{Ac^-}^3 \cdot f_{UO_2Ac^+} +$$

$$\left. + K_1 \cdot N' \cdot \left[Ac^-\right] \cdot \left[UO_2^{2+}\right] \cdot f_{Ac^-} \cdot f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{UO_2Ac_3^-} \right] , \quad (53)$$

wobei für N' gilt:

$$N' = 1 + K_1 \cdot \left[Ac^-\right] \cdot \frac{f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{Ac^-}}{f_{UO_2Ac^+}} + K_2 \cdot \left[Ac^-\right]^2 \cdot f_{Ac^-}^2 \cdot f_{UO_2^{2+}} +$$

$$+ K_K \cdot \left[Ac^-\right]^3 \cdot \frac{f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{Ac^-}^3}{f_{UO_2Ac_3^-}} \cdot$$

Für die Uranylionenkonzentration in dieser Gleichung (53) muß wiederum der aus der vorangegangenen Gleichung (52) gefundene Wert eingesetzt werden.

Die Konzentration an $\left[UO_2Ac^+\right]$ ergibt folgenden Wert:

$$\left[UO_2Ac^+\right] = \frac{K_1 \cdot \left[Ac^-\right] \cdot (m_{UO_2} - \left[UO_2Ac_3^-\right]) \cdot f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{Ac^-}}{\left(1 + K_1 \cdot \left[Ac^-\right] \cdot \frac{f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{Ac^-}}{f_{UO_2Ac^+}} + K_2 \cdot \left[Ac^-\right]^2 \cdot f_{Ac^-}^2 \cdot f_{UO_2^{2+}}\right) \cdot f_{UO_2Ac^+}} \cdot$$

(54)

Für die Konzentration an assoziierten Teilchen UO_2Ac_2 gilt:

$$\left[UO_2Ac_2\right] = \frac{K_2 \cdot \left[Ac^-\right]^2 \cdot (m_{UO_2} - \left[UO_2Ac_3^-\right]) \cdot f_{Ac^-}^2 \cdot f_{UO_2^{2+}}}{1 + K_1 \cdot \left[Ac^-\right] \cdot \frac{f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{Ac^-}}{f_{UO_2Ac^+}} + K_2 \cdot \left[Ac^-\right]^2 \cdot f_{Ac^-}^2 \cdot f_{UO_2^{2+}}} \quad (55)$$

Für die Konzentrationen $\left[UO_2^{2+}\right]$ und $\left[UO_2Ac_3^-\right]$ gelten die Gleichungen (52) und (51). Die Werte brauchen nur noch in die Gleichungen eingesetzt werden.
Auf die explizite Formulierung des Ausdrucks soll hier verzichtet werden.

Die abgeleiteten Bestimmungsgleichungen für die einzelnen Konzentrationen der Teilchen sind nur noch Funktionen der Acetatkonzentration $\left[Ac^-\right]$. Für diese ergibt sich eine Gleichung 5. Grades.

Sie muß zunächst für jeden Einwaagewert gelöst werden, damit man die anderen Teilchenkonzentrationen erhalten kann.

Sie lautet:

$$K_D \cdot m_{HAc} \cdot f_{UO_2Ac_3^-} \cdot f_{UO_2Ac^+}$$

$$+ \left[Ac^-\right] \cdot (K_1 K_D m_{HAc} \cdot f_{Ac^-} \cdot f_{UO_2Ac_3^-} \cdot f_{UO_2^{2+}} +$$

$$+ K_1 K_D m_{UO_2} \cdot f_{Ac^-} \cdot f_{UO_2Ac_3^-} \cdot f_{UO_2^{2+}} +$$

$$+ 2 m_{UO_2} \cdot f_{UO_2Ac_3^-} \cdot f_{UO_2Ac^+} \cdot f_{Ac^-} \cdot f_{H^+} -$$

$$- K_D \cdot f_{UO_2Ac_3^-} \cdot f_{UO_2Ac^+}) +$$

$$
\begin{aligned}
&+ \left[Ac^-\right]^2 \quad (K_D K_2 m_{HAc} \cdot f^2_{Ac^-} \cdot f_{UO_2Ac_3^-} \cdot f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{UO_2Ac^+} - \\
&\quad - K_1 K_D \cdot f_{Ac^-} \cdot f_{UO_2Ac_3^-} \cdot f_{UO_2^{2+}} + \\
&\quad + K_1 m_{UO_2} \cdot f^2_{Ac^-} \cdot f_{UO_2Ac_3^-} \cdot f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{H^+} - \\
&\quad - f_{UO_2Ac_3^-} \cdot f_{UO_2Ac^+} \cdot f_{H^+} \cdot f_{Ac^-}) + \\
&+ \left[Ac^-\right]^3 \quad (K_D K_K m_{HAc} \cdot f^3_{Ac^-} \cdot f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{UO_2Ac^+} - \\
&\quad - K_2 K_D \cdot f^2_{Ac^-} \cdot f_{UO_2Ac_3^-} \cdot f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{UO_2Ac^+} - \\
&\quad - K_1 \cdot f^2_{Ac^-} \cdot f_{UO_2Ac_3^-} \cdot f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{H^+} - \\
&\quad - K_D K_K m_{UO_2} \cdot f^3_{Ac^-} \cdot f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{UO_2Ac^+}) - \\
&- \left[Ac^-\right]^4 \quad (K_D K_K \cdot f^3_{Ac^-} \cdot f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{UO_2Ac^+} + \\
&\quad + K_2 \cdot f^3_{Ac^-} \cdot f_{UO_2Ac_3^-} \cdot f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{UO_2Ac^+} \cdot f_{H^+} + \\
&\quad + K_K m_{UO_2} \cdot f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{UO_2Ac^+} \cdot f^4_{Ac^-} \cdot f_{H^+}) - \\
&- \left[Ac^-\right]^5 \quad K_K \cdot f^4_{Ac^-} \cdot f_{UO_2^{2+}} \cdot f_{UO_2Ac^+} \cdot f_{H^+} \\
&= \quad 0 \qquad (56)
\end{aligned}
$$

Da die Konstanten K_K, K_1 und K_2 mit großen Fehlern behaftet sind und die Aktivitätskoeffizienten in diesem System unbekannt sind (es existieren lediglich aus anderen Systemen Werte für die Koeffizienten $f_{UO_2^{2+}}$, f_{Ac^-} und f_{H^+}), werden letztere notgedrungen gleich 1 gesetzt. Die Gleichungen (51), (52), (53), (54), (55), (56) gehen dann über in spezielle Gleichungen, mit denen hier numerisch gerechnet wurde.

3.2 Die Aufspaltung der Werte für die spezifische Leitfähigkeit

Wie in Gleichung (8) gezeigt wurde, läßt sich die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ einer Elektrolytlösung darstellen als die Summe aller Produkte aus der Äquivalentkonzentration der Ionenart j und den entsprechenden Ionenleitfähigkeiten λ_j.

Betrachtet man beispielsweise eine wäßrige, CO_2-freie Kaliumchloridlösung, in der bekanntlich nur K^+-, Cl^--, H^+- und OH^--Ionen vorliegen können, so gilt für ihre spezifische Leitfähigkeit

$$\varkappa_{Lsg} = c_{K^+} \cdot \lambda_{K^+} + c_{Cl^-} \cdot \lambda_{Cl^-} + c_{H^+} \cdot \lambda_{H^+} + c_{OH^-} \cdot \lambda_{OH^-} \qquad (57)$$

und für diejenige des Lösungsmittels

$$\varkappa_{H_2O} = c'_{H^+} \cdot \lambda'_{H^+} + c'_{OH^-} \cdot \lambda'_{OH^-} \qquad (58)$$

Dabei sind $c_{H^+} = c'_{H^+}$ und $c_{OH^-} = c'_{OH^-}$ zu setzen, wenn keine Hydrolyse stattfindet. Unter der Voraussetzung, daß keine interionischen Wechselwirkungen der Elektrolytionen mit denen des Lösungsmittels vorhanden sind, gilt:

$$\lambda'_{H^+} = \lambda_{H^+} \quad \text{und} \quad \lambda'_{OH^-} = \lambda_{OH^-} .$$

Dann läßt sich schreiben:

$$\varkappa_{Lsg} - \varkappa_{H_2O} = \varkappa_{El} = c_{K^+} \cdot \lambda_{K^+} + c_{Cl^-} \cdot \lambda_{Cl^-} \quad . \quad (59)$$

($\varkappa_{El}$ = spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten KCl).

Bei Hydrolyse und Komplexbildung gelten die eben genannten Überlegungen analog. Sie sollen am Beispiel des Uranylacetatsystems durchgeführt werden.

Es sei angenommen, daß in diesem System die unter Kap. 3.1 erwähnten Ionen und undissoziierten Teilchen vorliegen. Dann läßt sich nach Gleichung (8) für die spezifische Leitfähigkeit der vorliegenden Elektrolytlösung schreiben:

$$\varkappa_{Lsg\ UO_2Ac_2} = c_{H^+} \cdot \lambda_{H^+} + c_{OH^-} \cdot \lambda_{OH^-} + c_{Ac^-} \cdot \lambda_{Ac^-} +$$

$$+ c_{UO_2^{2+}} \cdot \lambda_{UO_2^{2+}} + c_{UO_2Ac^+} \cdot \lambda_{UO_2Ac^+} +$$

$$+ c_{UO_2Ac_3^-} \cdot \lambda_{UO_2Ac_3^-} \quad . \quad (60)$$

Da bei dem niedrigen pH-Wert die OH^--Ionenkonzentration vernachlässigt werden kann, fällt der Term $c_{OH^-} \cdot \lambda_{OH^-}$ fort.

Die Elektroneutralitätsbedingung für dieses System lautet nach Gleichung (48)

$$c_{H^+} + c_{UO_2^{2+}} + c_{UO_2Ac^+} = c_{Ac^-} + c_{UO_2Ac_3^-} \quad . \quad (48a)$$

Hier sind die Äquivalentkonzentrationen eingesetzt.

Nun müssen im vorliegenden System zwei Fälle unterschieden werden.
Im Fall A ist die Summe der Äquivalentkonzentrationen der die Uranylkomponente beinhaltenden Kationenarten größer als die

Äquivalentkonzentration des Uranyltriacetatokomplexes, im Fall B dagegen kleiner. Dann läßt sich im Fall A die Äquivalentkonzentration der Acetationen formal aufschlüsseln in einen Anteil $c_{1_{Ac^-}}$, der als Gegenion zu den überschüssigen Uranylkationenarten zu betrachten ist, und in einen Anteil $c_{2_{Ac^-}}$, der der Gleichgewichtskonzentration c_{H^+} der Wasserstoffionen entspricht.
Es gilt dann:

$$c_{1_{Ac^-}} = c_{UO_2^{2+}} + c_{UO_2Ac^+} - c_{UO_2Ac_3^-} \qquad (61)$$

und

$$c_{2_{Ac^-}} = c_{H^+} \quad . \qquad (62)$$

Im Fall B wird die Wasserstoffionenkonzentration formal aufgespalten in einen Anteil $c_{1_{H^+}}$, der als Gegenionen der überschüssigen Uranyltriacetatoionen fungiert, und einen Anteil $c_{2_{H^+}}$, der gleich der Gleichgewichtskonzentration der Acetationen c_{Ac^-} ist.

Dafür gilt:

$$c_{1_{H^+}} = c_{UO_2Ac_3^-} - c_{UO_2^{2+}} - c_{UO_2Ac^+} \qquad (63)$$

und

$$c_{2_{H^+}} = c_{Ac^-} \quad . \qquad (64)$$

Für die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_o$ der überschüssigen Essigsäure gilt daher in den betreffenden Fällen:

$$\text{Fall A: } \varkappa_o = c_{H^+} \cdot (\lambda_{Ac^-} + \lambda_{H^+}) \qquad (65)$$

$$\text{Fall B: } \varkappa_o = c_{Ac^-} (\lambda_{Ac^-} + \lambda_{H^+}) \quad . \qquad (65a)$$

Um nun die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten UO_2Ac_2 berechnen zu können, müssen noch definierte λ-Werte eingesetzt werden.

An sich müßten die λ-Werte aus der erweiterten Debye-Hückel-Theorie [43] für Elektrolytgemische berechnet werden. Wegen der Ungenauigkeit der Konzentrationsangaben von $[Ac^-]$ bzw. c_{H^+}, die durch die Fehler der eingesetzten Komplexbildungskonstanten bedingt ist, dürfte es aber im vorliegenden Fall genügen, aus Messungen des Systems HAc/H_2O [44/45] stammende λ-Werte an ihrer Stelle in Rechnung zu setzen. Letztere werden den vorliegenden Verhältnissen erheblich besser gerecht als etwa einzusetzende λ^o-Werte.

Durch Kombination der Gleichung (60) mit den Gleichungen (65a) bzw. (65b) ergibt sich also für die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten UO_2Ac_2 in der Lösung:

$$\varkappa_{Lsg\ UO_2Ac_2} - \varkappa_o = \varkappa_{UO_2Ac_2} \quad . \tag{66}$$

Seine Äquivalentleitfähigkeit folgt aus Gleichung (8a) zu:

$$\Lambda_{UO_2Ac_2} = \frac{\varkappa_{UO_2Ac_2}}{2m_{UO_2Ac_2}} = \frac{\varkappa_{UO_2Ac_2}}{\tilde{c}_{UO_2}} \tag{67}$$

($m_{UO_2Ac_2}$ = molare Konzentration des Elektrolyten, $\tilde{c}_{UO_2}$ = analytische Äquivalentkonzentration der Komponente).

3.3 Die Komponentengrößen im Uranylacetatsystem

Aus Gleichung (18b) ergibt sich für die Komponentenüberführungszahl im Uranylacetatsystem:

$$T_{\frac{1}{2}UO_2} = \frac{1}{\varkappa}\left(+ c_{UO_2^{2+}} \cdot \lambda_{\frac{1}{2}UO_2^{2+}} + 2c_{UO_2Ac^+} \cdot \lambda_{UO_2Ac^+} - 2c_{UO_2Ac_3^-} \cdot \lambda_{UO_2Ac_3^-} \pm c_{UO_2Ac_2} \cdot \left|\lambda_{\frac{1}{2}UO_2Ac_2}\right|\right). \tag{68}$$

Gleichung (18b) kann unter Berücksichtigung von (8) und (9) umgeformt werden zu:

$$T_{\frac{1}{2}UO_2} = t_{\frac{1}{2}UO_2^{2+}} + 2t_{UO_2Ac^+} - 2t_{UO_2Ac_3^-} \pm \left| t_{\frac{1}{2}UO_2Ac_2} \right| \cdot \quad (69)$$

Für die Leitfähigkeit der Uranylkomponente gilt unter Verwendung von Gleichung (26):

$$\lambda_{\frac{1}{2}UO_2} = \frac{c_{UO_2^{2+}}}{c_{UO_2}} \cdot \lambda_{\frac{1}{2}UO_2^{2+}} + 2\,\frac{c_{UO_2Ac^+}}{c_{UO_2}} \cdot \lambda_{UO_2Ac^+} -$$

$$- 2\,\frac{c_{UO_2Ac_3^-}}{c_{UO_2}} \cdot \lambda_{UO_2Ac_3^-} \pm \frac{c_{UO_2Ac_2}}{c_{UO_2}} \cdot \left| \lambda_{\frac{1}{2}UO_2Ac_2} \right| \cdot \quad (70)$$

Aus Gleichung (25) folgt für die Komponentengeschwindigkeit und damit für die Wamderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht:

$$v_{Gr} = v_{\frac{1}{2}UO_2} = \frac{c_{UO_2^{2+}}}{c_{UO_2}} \cdot v_{\frac{1}{2}UO_2^{2+}} + 2\,\frac{c_{UO_2Ac^+}}{c_{UO_2}} \cdot v_{UO_2Ac^+} -$$

$$- \frac{c_{UO_2Ac_3^-}}{c_{UO_2}} \cdot v_{UO_2Ac_3^-} \pm \frac{c_{UO_2Ac_2}}{c_{UO_2}} \cdot \left| v_{UO_2Ac_2} \right| \cdot \quad (71)$$

Aus Gleichung (70) ist ersichtlich, daß zur Ermittlung der Ionenleitfähigkeit einer Ionenart außer der Kenntnis der Komponentenleitfähigkeit noch diejenige der Konzentrationen und Leitfähigkeiten der übrigen Ionenarten notwendig ist. Eine weitere Schwierigkeit ist, Aussagen über $\lambda_{\frac{1}{2}UO_2Ac_2}$ zu treffen.

Diese Größe stellt analog zu $v_{\frac{1}{2}UO_2Ac_2}$ nach Gleichung (20) und (26) einen Mittelwert aller Ionen dar, die die assoziierten UO_2Ac_2 -Teilchen in ihrer Solvathülle transportieren.

Eine Konzentrationsangabe für diese ungeladenen Teilchen in den speziellen Ionensorten ist bisher nicht verifizierbar.
Näherungsweise kann man diesen Term unter der Annahme vernachlässigen, daß der Solvathüllentransport in Richtung Anode und Kathode gleich ist. Somit muß man sich bis jetzt im vorliegenden System mit Aussagen über die Komponentengrößen begnügen.

Aus Gleichung (71) ist ersichtlich, daß die Wanderungsrichtung der Komponente von den Versuchsbedingungen abhängig ist. Die Grenzschicht kann daher je nach Größe der Konzentrationen der Bestandteile zur Kathode oder Anode wandern. Letzteres konnte experimentell bestätigt werden.

Die Komponentenüberführungszahl kann aufgrund dieser Tatsache positive und negative Werte annehmen.

3.4 Die Bestimmungsgleichung für die Komponentenleitfähigkeit

Wie jetzt gezeigt werden soll, spielt die Wahl des Lösungsmittels für die Komponentenleitfähigkeitsbestimmung im vorliegenden Fall keine Rolle. Als Voraussetzung muß hierfür jedoch gelten, daß die Volumenkorrektur zu vernachlässigen ist. Aufgrund der Gleichungen (18), (21), (26) und (27) gilt nämlich bei obiger Voraussetzung:

$$\lambda_R = \frac{(T_R)_{korr} \cdot \mathcal{H}_{korr}}{c_R} = \frac{T_{beob} \cdot \mathcal{H}_{gem}}{c_R} \quad . \qquad (72)$$

Die für das spezielle Bezugssystem notwendigen Korrekturen der Komponentenüberführungszahl und der spezifischen Leitfähigkeit heben sich also in diesem Fall gegeneinander auf.

Bemerkenswert ist hierbei die Tatsache, daß die durch Solvolyse bedingte Ungenauigkeit der Bestimmung der korrigierten Überführungszahl bzw. der spezifischen Leitfähigkeit keinen Einfluß auf die Ermittlung der Komponentenleitfähigkeit hat.
Beide Ausdrücke in Gleichung (72) für die Komponentenleitfähigkeit wurden zur Auswertung der durchgeführten Messungen herangezogen. Es ergab sich eine vollständige Bestätigung der Gleichheit.

4 Experimentelle Einzelheiten

4.1 Überführungsmessungen

4.1.1 Praktische Voraussetzungen für Überführungsmessungen

Aus der Bestimmungsgleichung der Überführungszahl nach dem Verfahren der wandernden Grenzschichten (38) sind die zu messenden Größen ersichtlich. Man benötigt also exakte Werte der Konzentration c, die genaue Kenntnis des Meßstreckenvolumens v, einen möglichst zeitlich konstanten Meßstrom I und eine sehr genaue Zeitmessung, um zu Werten zu gelangen, die mit einem sehr geringen Fehler behaftet sind.

Zur Herstellung exakter Konzentrationen sind folgende Voraussetzungen nötig. Für die Einwaagen der zu vermessenden Salze müssen Analysenwaagen benutzt werden. Im vorliegenden Fall genügt wegen der relativ hohen Einwaagen eine Genauigkeit von $\pm$ 0,5 mg. Die Volumeneinstellung der Lösungen wurde mit geeichten Kolben und Pipetten durchgeführt.

Zur Festlegung des Meßstreckenvolumens ist es notwendig, exakt den Durchmesser des Rohres, in dem die Grenzschicht wandert, und dessen Länge zu kennen. Da der Durchmesser

durch die Wahl des Materials (KPG) genau bekannt ist [46], ist es nur noch notwendig, die Länge der Meßstrecke zu ermitteln. Die Längenmessung kann auf verschiedene Arten erfolgen. An dieser Stelle soll der Begriff der Beobachtungseinrichtung eingeführt werden. Darunter soll jede Möglichkeit (z.B. Meßmikroskop, Strahlungsdetektor) verstanden werden, eine Grenzschicht zu lokalisieren. Wandert diese im elektrischen Feld, so soll auch die Beobachtungseinrichtung um denselben Betrag verschoben werden können.
Unter der Voraussetzung, daß das Rohr senkrecht eingespannt ist, lassen sich die Grenzschicht und ihre örtliche Verschiebung durch eine Beobachtungseinrichtung außerhalb der Elektrolyseapparatur verfolgen. Voraussetzung dabei ist selbstverständlich Parallelität zwischen Meß- und Beobachtungseinrichtung.
Für die Beobachtung von wandernden Grenzschichten außerhalb der Meßapparatur haben sich Präzisionsspindeln der Firma Fuess bewährt, an welche verschiedene Beobachtungseinrichtungen (s.o.) angebracht werden können.

Zu jeder Einstellung der Beobachtungseinheit gehört ein bestimmter Zeitpunkt t. Damit ist die Geschwindigkeit der Grenzschicht eindeutig festgelegt.
Zur Messung des Zeitintervalls $\triangle t$ gibt es mehrere Möglichkeiten. Nach dem Radioisotopenverfahren bieten sich graphische Verfahren an [48], während es bei normalen optischen Verfahren sinnvoll ist, die Beobachtungseinheit auf die Grenzschicht einzustellen und den Zeitpunkt des Passierens an einer Uhr abzulesen. Damit erhält man, wenn die Beobachtungseinheit sich außerhalb der Elektrolyseapparatur befindet, die Geschwindigkeit der Grenzschicht $v = \frac{l}{t}$.

Die Stromstärke wird von einem Netzgerät geliefert, das auf einen gewünschten Wert einstellbar ist. Dieser Wert ist bei den benutzten Geräten (Firma North-Hills Electronics) sta-

bilisiert, muß aber durch ein geeignetes Meßinstrument kontrolliert werden. Dazu wurde ein Präzisionsamperemeter (Fa. Marek) benutzt, das es gestattet, Stromstärken von etwa 3 mA auf ± 0,1 % abzulesen.

Es müssen noch weitere Bedingungen zur Messung von Überführungszahlen erfüllt sein:

1.) Wegen der Temperaturabhängigkeit der Überführungszahl wurde im vorliegenden Fall ein thermostatisierter Raum benutzt, dessen Temperatur von 25°C um ± 1°C schwankte. Für noch genauere Messungen wäre es notwendig, auf einen Lufthermostaten [7] zurückzugreifen.

2.) Indikatorionen, die der Kohlrausch-Bedingung genügen, sowie reversibel arbeitende Elektroden werden noch benötigt.

4.1.2 Die Uranylnitratmessungen

4.1.2.1 Die Auswahl des Systems

Die Zielsetzung der Arbeit lag im Studium der elektrochemischen Eigenschaften der Transurane an einem ähnlichen System, um dann die gewonnenen praktischen und theoretischen Erkenntnisse für nachfolgende Arbeiten einsetzen zu können. Es wurde zunächst auf das Uranylnitratsystem zurückgegriffen. Es liegt nahe, daß man aufgrund der geschilderten Analogie der Elemente die an diesem System gewonnenen Erfahrungen beispielsweise auf die Ionen AmO^{+} oder PuO_2^{2+} übertragen könnte.

Kraus [18] hat - leider ohne Angabe von experimentellen Einzelheiten - Werte für die Überführungszahl des Uranylions in UO_3/HCl-Lösungen angegeben, die von Longsworth [19] mit Leitfähigkeitsmessungen kombiniert und interpretiert wurden. Deswegen sollte der Versuch gemacht werden, diese Werte im Uranylnitratsystem zu verifizieren und zu vergleichen.

4.1.2.2 Auswahl des Indikators und der Beobachtungseinrichtung für die Messungen

Wegen der von Kraus [18] angegebenen Werte der Überführungszahl für das Uranylion in verschiedenen Salzsäurekonzentrationen von 0,29 - 0,47, wobei im vorliegenden Fall bei der gewählten Konzentration an Uranylnitrat ein Wert von ca. 0,35 am wahrscheinlichsten erscheint, empfiehlt es sich, ein Indikatorion auszusuchen, dessen Überführungszahl in derselben Größenordnung liegt. Die Konzentration für das Indikatorion läßt sich aus der Kohlrausch-Bedingung ermitteln. Diese Konzentration darf, wie in den vorhergehenden Arbeiten [46] gezeigt wurde, um ± 10 % schwanken. Aus diesen Gründen wurde Lithiumnitrat gewählt.

Nun ist bei der Herstellung einer Indikatorlösung für das Uranylnitrat eine weitere Tatsache zu berücksichtigen. Uranylsalzlösungen hydrolysieren unter Bildung von Wasserstoffionen. Da beim Anlegen eines elektrischen Feldes sowohl die Uranyl- als auch die Wasserstoffionen in Richtung Kathode wandern, die Wasserstoffionen jedoch schneller sind, verarmt die Uranyllösung an Wasserstoffionen. Das hat zur Folge, daß bei einem bestimmten Punkt Niederschläge an der Grenze zwischen den Li^+ und UO_2^{2+} enthaltenden Lösungen auftreten, da die Uranylionen nur bis zu einer oberen pH-Grenze in Lösung zu halten sind und dann als Hydroxide ausfallen. Dies läßt sich zunächst dadurch umgehen, daß man die Lithiumnitratlösung ansäuert, und zwar so, daß die pH-Werte in beiden Lösungen identisch sind. Dann werden über die Grenzschicht ständig Wasserstoffionen transportiert, die eine Ausfällung verhindern sollten. Dieses Ansäuern der Indikatorlösung hat nun den Nachteil, daß das Überstreichen der Wasserstoffionen über die Grenzschicht zur Folge haben kann, daß sie nicht gleichmäßig wandert. Das läßt sich jedoch wahrscheinlich bei allen Systemen, bei denen Hydrolyse zu erwarten ist, nicht umgehen. Andererseits reicht die Menge

an Wasserstoffionen - in den oben erwähnten Konzentrationen - bei den normalerweise verwendeten Elektrodenräumen nicht aus, um eine Ausfällung zu verhindern. Deswegen muß die Wasserstoffionenmenge durch geeignete Wahl der Apparaturen erhöht werden. Dies läßt sich erreichen, indem man den betreffenden Elektrodenraum der Meßapparatur mit einem zweiten, größeren verbindet, in den jetzt die Elektrode eingetaucht wird. Dann haben die Wasserstoffionen eine große Strecke zurückzulegen, so daß sich der pH-Wert an der Grenzschicht kaum ändert.

Grenzschichten zwischen gelb gefärbten Uranyllösungen und Lithiumlösungen sollten nun optisch verfolgt werden. Der Farbunterschied ist aber so gering, daß in diesem Fall keine Aussagen über die Schärfe der Grenzschicht möglich sind und somit keine brauchbaren Messungen gemacht werden können. Es wurden lediglich Werte in der erwarteten Größenordnung gefunden.

Da nun Uran schwach radioaktiv ist und eine Erhöhung der Aktivität durch andere Uranisotope nur sehr schwer möglich ist, und dasselbe für Lithium gilt, kann man in diesem Fall nicht auf das Radioisotopenverfahren zurückgreifen. Es ist jedoch denkbar, daß Lithiumionen als Indikatorionen für die stärker radioaktiven Transurane benutzt werden können.

Es wurde nun anstelle des Lithium eine Substanz gesucht, die sich besser durch ein Markierungsverfahren zu Lokalisierung der Grenzschicht eignet. Deswegen wurde auf Kobaltnitrat zurückgegriffen. Die Überführungszahl des Co^{2+} ist genau bestimmt [46] und liegt in der Größenordnung der zu erwartenden des Uranylions. Ansonsten gelten dieselben praktischen und theoretischen Überlegungen über Kohlrausch-Bedingung, den Säurezusatz und die apparative Anordnung wie beim Lithiumnitrat.

Kobaltlösungen haben den Vorteil, daß man sie relativ leicht mit dem Nuklid ^{60}Co markieren kann, das in Spuren als $^{60}CoCl_2$ zugesetzt werden kann. Die Chloridionen stören insofern nicht, da sie in sehr geringen Mengen vorhanden sind und außerdem von der Grenzschicht zur Anode wegwandern. So ist es möglich, auf diese Weise eine Grenzschicht nach dem Radioisotopenverfahren zu verfolgen.
Im folgenden Kapitel soll beschrieben werden, wie praktisch verfahren wurde.

4.1.2.3 Herstellung der Lösungen

Da die Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl sehr gering ist und man bei ihrer Berechnung die exakte Konzentration in die Bestimmungsgleichung (38) einsetzt, kann die Uranylnitratkonzentration in einem engen Bereich schwanken. Deswegen ist es gerechtfertigt, Uranylnitratlösungen in einem Konzentrationsbereich von $2{,}48 \cdot 10^{-1}$ bis $2{,}60 \cdot 10^{-1}$-n zu benutzen.

Die Einwaagen an Uranylnitrat ($UO_2NO_3 \cdot 6H_2O$ p.a. Merck) wurden auf einer Analysenwaage mit einem Fehler von $\pm$ 0,5 mg durchgeführt, der zulässig ist, da die Einwaage bei 6 g liegt.

Diese Mengen wurden in einen geeichten Meßkolben (Fassungsvermögen 100 ml) gegeben und mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

Die Lithiumnitratlösung wurde aus selbst hergestelltem Lithiumnitrat bereitet.[49] Davon wurden ca. 1,4 g eingewogen und mit 15 ml 2.10^{-2} molarer Salpetersäure in einen 100 ml fassenden Meßkolben gegeben. Anschließend wurde mit destilliertem Wasser auf die Eichmarke aufgefüllt. Die so hergestellte Lithiumnitratlösung hat, wie ausgerechnet wurde, einen geringfügig kleineren pH-Wert als die Uranylnitratlösung (s.Tab.1), deren pH-Wert nach Longsworth [19] 2,73 betragen sollte.

Bei der Herstellung der Kobaltnitratlösungen ($Co(NO_3).6H_2O$ Merck) wurde analog verfahren. Hier wurden Lösungen benutzt, deren Molarität bei 0,1 m lag. Eine genau definierte Einwaage ist wie beim Lithiumnitrat nicht erforderlich, da es sich um die Indikatorlösungen handelt. Die Konzentration bei den einzelnen Messungen ist ebenfalls aus Tab. 1 zu ersehen.
Bei diesen Lösungen wurde das berechnete Volumen an $2 \cdot 10^{-2}$-m Salpetersäure zugesetzt, das mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt, denjenigen pH-Wert ergibt, den die Uranylnitratlösung nach Longsworth [19] hat. Dieses Volumen beträgt 9,3 ml. Es ließ sich jedoch zeigen, daß 20 %ige Änderungen dieser Salpetersäuremenge keinen Einfluß auf die Überführungszahl haben. (vergl. Tab. 1).

Die markierte Lösung wurde wie folgt hergestellt: 10 ml trägerfreie, neutrale $^{60}CoCl_2$-Lösung (Fa.NEN) der Konzentration ca. $5\,\mu Ci \cdot ml^{-1}$ wurden vorgelegt. Dazu wurde die nötige Menge an Salpetersäure berechnet, damit die markierte und nichtmarkierte Lösung denselben pH-Wert besitzen. Aus dem sich ergebenden Volumen kann man nun die Einwaage an Kobaltnitrat ermitteln, die zur exakten Konzentrationsgleichheit beider Lösungen notwendig ist.

4.1.2.4 Durchführung der Messungen

Als Elektrolysezelle wird aufgrund der Dichteunterschiede der Lösungen eine Apparatur verwendet, wie sie für die absteigenden Messungen am wäßrigen $CoCl_2$-System benutzt wurde.[46] Sie besteht aus einem 250 mm langen KPG-Rohr mit einer lichten Weite von 3 mm. Daran befindet sich ein Schwalbenschwanzhahn, an dem die Grenzschicht erzeugt werden soll. Oberhalb dieses Hahnes und am anderen Rohrende sind entsprechend Abb.1 die Elektrodenräume angeschmolzen. Die Öffnung der Elektrodenräume werden mit Schliffhülsen (NS 14,5) versehen, die zur Aufnahme der Schliffkerne der Elektroden dienen.

In den unteren Elektrodenraum wird eine Silber/Silberchlorid-Elektrode als Kathode eingeführt, die folgendermaßen aufgebaut ist: Ein Silberdraht wird an ein Kabel angelötet, das in ein Glasrohr eingeklebt wird, so daß die Lötstelle sich im Rohr befindet. Dieses Glasrohr ist an das verjüngte Fortsetzungsrohr eines Schliffkerns angeschmolzen. Außerdem wird an diesem Fortsetzungsrohr noch eine Glasableitung mit Hahn angebracht, die es ermöglicht, den Elektrodenraum verschlossen zu halten. Eine Silberchloridschicht am Silberdraht wird elektrolytisch aus einer Salzsäurelösung hergestellt. Diese Schicht reicht im allgemeinen nicht aus, eine H_2-Gasentwicklung zu verhindern. Deswegen wird noch festes Silberchlorid, das mit der Elektrode Kontakt hat, zugesetzt.

In den oberen "Elektrodenraum" mündet ein Heber, dessen zweiter Schenkel in ein Becherglas eintaucht. In dieses ragt ein Platindraht herein, der als Anode fungiert.

Die Elektrolysezelle wird bis zum Schwalbenschwanzhahn mit Uranylnitratlösung, die restliche Zelle, der Heber und das Becherglas mit Indikatorlösung gefüllt.

Bei Aktivmessungen wird nur das Rohrende oberhalb des Schwalbenschwanzhahns mit markierter, der restliche Teil aber mit nichtmarkierter Indikatorlösung gefüllt.

Die Grenzschichtdurchgänge werden, da ^{60}Co ein γ-Strahler ist, mit einem Szintillationszähler gemessen. Der Szintillationskristall hat die in unserem Arbeitskreis erarbeiteten bestmöglichen Ausblendeigenschaften.[50] Die von ihm registrierten Lichtblitze innerhalb einer vorgegebenen Zeiteinheit werden von einem Strahlungsmeßgerät (Esone) gezählt und auf einen Drucker (Kienzle) gegeben. Wird nun die schwach radioaktive Uranyllösung bei festgelegter Detektorposition durch die markierte Kobaltlösung ersetzt, steigt die Zähl-

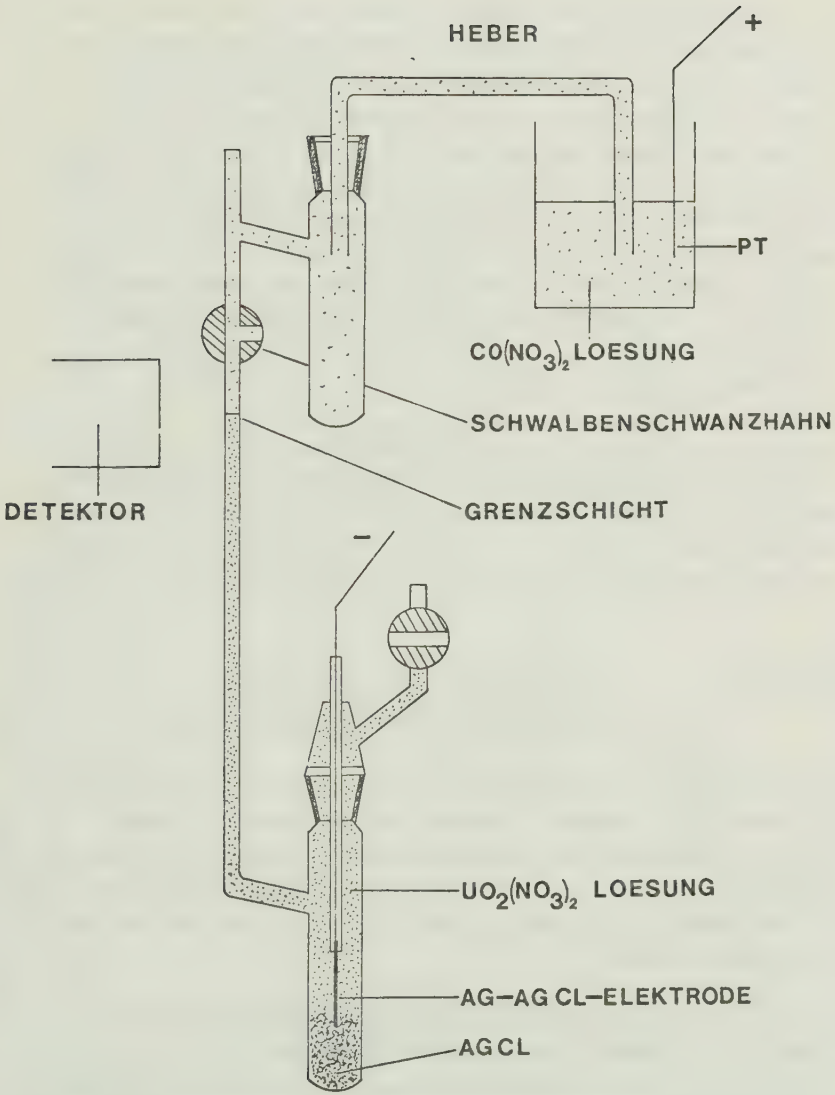
HEBER
+
PT
$CO(NO_3)_2$ LOESUNG
SCHWALBENSCHWANZHAHN
DETEKTOR
GRENZSCHICHT
−
$UO_2(NO_3)_2$ LOESUNG
AG–AG CL–ELEKTRODE
AG CL

ABB. 1

rate ständig an. (Ein abrupter Sprung ist wegen der Störstrahlung nicht zu erwarten.) Es läßt sich aus dem Diagramm Zählrate / Zeit eine Sprungkurve ermitteln. Diese hat in einem bestimmten Bereich einen linearen Anstieg. Extrapoliert man diese Gerade, so erhält man Schnittpunkte mit zwei anderen Geraden; die eine davon repräsentiert dabei den Nulleffekt, während die zweite aus der Aktivität der nachher vorhandenen Kobaltlösung folgt. Die Abszissenwerte dieser Schnittpunkte beinhalten Zeiten. Es kann gezeigt werden,[17], daß die halbierte Differenz dieser Zeiten als Zeitpunkt des Passierens der Grenzschicht am Detektor gewählt werden kann.

Verlegt man den Detektor an eine zweite, örtlich definierte Position, erhält man nach den obigen Ausführungen einen zweiten Zeitpunkt. Aus der Differenz dieser beiden Werte und der Kenntnis der Entfernung der Detektorposition läßt sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht ermitteln.

4.1.2.5 Ergebnisse und Diskussion der Uranylnitratmessungen

Die Ergebnisse der Messungen sind aus Tab. 1 ersichtlich. Wie schon oben erwähnt, konnten keine scharfen Uranyl/Lithium-Grenzschichten beobachtet werden. Lediglich recht ungenaue Werte aus Mischfarben konnten optisch gemessen werden. Die Erwähnung der Messungen soll nur als Ausblick für die Transurane dienen.

Mit Co^{2+} als Indikatorion konnten optisch ebenfalls keine scharfen Grenzschichten beobachtet werden.
Bei Anwendung des Radioisotopenverfahrens lassen sich auch unscharfe Grenzschichten auswerten. Die Aktivitätssprünge verlaufen jedoch flacher und sind nicht symmetrisch. Dadurch wird die Vermessung der erhaltenen Sprungkurven erschwert. Dies erklärt auch die relativ hohen Abweichungen von $\pm$ 2,5 %,

Tabelle 1: Ergebnisse der Uranylnitratmessungen

Nr. der Lösung	$c_{UO_2(NO_3)_2}$ / val . l^{-1}	Indikator-ion	10 . $c_{Indikator}$ / mol . l^{-1}	pH-Indikator	d / mm	l / mm	I / mA	t / min	T
1 o	0,2552	Li^+	2,02	2,54	4,000	60,000	6,000	1[illegible]0,0	0,368
2 o	0,2480	Li^+	2,02	2,54	4,000	112,000	15,200	1[illegible]0,0	0,369
3 a	0,2528	Co^{2+}	1,04	2,54	4,000	69,000	9,400	102,5	0,366
4 a	0,2600	Co^{2+}	1,04	2,54	4,000	66,000	9,450	103,0	0,356
5 a	0,2600	Co^{2+}	1,04	2,54	4,000	69,000	9,450	100,5	0,349
6 a	0,2678	Co^{2+}	1,04	2,54	3,000	120,183	9,500	107,8	0,356
7 a	0,2542	Co^{2+}	1,07	2,73	3,000	123,817	9,000	115,5	0,344
8 a	0,2542	Co^{2+}	1,07	2,73	3,000	110,009	9,000	99,8	0,355
9 a	0,2542	Co^{2+}	1,07	2,73	3,000	110,000	9,000	101,5	0,348
10 a	0,2542	Co^{2+}	1,07	2,73	3,000	110,000	9,000	97,9	0,360
11 a	0,2540	Co^{2+}	1,07	2,73	3,000	120,000	7,060	135,3	0,363
12 a	0,2540	Co^{2+}	1,06	2,73	3,000	120,002	5,845	163,9	0,362
13 a	0,2542	Co^{2+}	1,06	2,73	3,000	121,000	4,828	211,2	0,343
14 a	0,2542	Co^{2+}	1,06	2,73	3,000	120,000	4,420	220,3	0,355
15 a	0,2542	Co^{2+}	1,06	2,73	3,000	110,000	9,010	96,3	0,366
16 a	0,2542	Co^{2+}	1,06	2,66	3,000	143,000	9,035	129,5	0,354
17 a	0,2542	Co^{2+}	1,06	2,66	3,000	178,000	9,030	157,3	0,363

o = optische, a = radioaktive Messung

d = Rohrdurchmesser

F = 96 487 Cb_{int}

T = 25° C ± 1 °C

Mittlerer Fehler der Einzelmessung = ± 2,5 %

die zwischen den einzelnen Messungen auftraten; denn an sich dürfte der Fehler aufgrund der gewählten experimentellen Bedingungen ± 0,3 % nicht überschreiten.

Aus den Ergebnissen folgt bei der vermessenen Konzentration eine Überführungszahl des Uranylions von

$$T_{UO_2} = 0{,}357 \pm 2{,}5\ \%,$$

was in der Größenordnung des von Kraus [18] gefundenen Wertes liegt. Ein direkter Vergleich ist aus diesen Messungen nicht möglich, weil ein anderes Salz benutzt wurde und in einem anderen System gearbeitet wurde.

Nachträglich konnte gezeigt werden, daß scharfe Grenzschichten mit Co^{2+} als Indikatorlösung nicht erhalten werden können. [52]

4.1.3 Die Messungen am Uranyltriacetato-Komplex

4.1.3.1 Die Auswahl der Lösungen, der Elektroden und des Indikators

Da die Komplexchemie der Transurane ausreichend erforscht ist, aber auf diesem Gebiet kaum elektrochemische Meßergebnisse vorliegen, sollen am Uranyltriacetatokomplex diesbezügliche Messungen durchgeführt werden.

Bei genügend großer Acetationenkonzentration liegt die Uranylkomponente hier als negativer Komplex vor. Aufgrund der Massenwirkungsgesetzbeziehungen liegen aber, wie unten gezeigt wird, außerdem nicht zu vernachlässigende Konzentrationen an positiven und neutralen Teilchen vor.

Die Acetationen zur Bildung des Komplexes sollen von der freien Essigsäure geliefert werden. Es wurde festgestellt, daß unter bestimmten Bedingungen die Wanderung der Uranylkomponente in Richtung Kathode erfolgt; nämlich dann, wenn eine verhältnismäßig geringe Menge an Essigsäure zugesetzt wird. Da die Beobachtung der Grenzschichtwanderung in Richtung Anode vor sich gehen soll, ist damit ein unterer Grenzwert an zugesetzter Essigsäure gegeben, der nur nach oben variiert werden kann. Damit liegt im Prinzip die Wahl der Parameter für die Meßlösung fest.

Da nicht bekannt ist, in welcher Größenordnung die Überführungszahl der Komponente zu erwarten ist, ist man völlig auf die Empirie angewiesen. Lediglich in unserem Arbeitskreis existieren Messungen an Uranylkomplexen. [51] Hiermit wurde über die Kohlrausch-Bedingung ein Indikator gesucht.

Dafür bot sich zunächst eine Säure an, da dann die oben geschilderte (s.S.36) unbedingt notwendige Anwesenheit der Wasserstoffionen gewährleistet ist, damit keine Hydrolyse an der Grenzschicht stattfinden kann.

Es wurden wäßrige Essigsäurelösungen ausgewählt, da diese als schwache Säure relativ wenig Fremdionen liefert, die zum Stromtransport beitragen können. Deren Konzentration ändert sich außerdem aufgrund der Dissoziationskonstanten kaum. Ein weiterer Vorteil liegt in der Komplexbildungsfähigkeit der Acetationen. Zerfällt beispielsweise ein Komplexion in seine Bestandteile, so wandern die Acetationen, sofern sie nicht aufgrund der Gleichgewichtsbedingungen zu Essigsäure assoziieren, weiter zur Anode. Das verbleibende Uranylion tritt über die Grenzschicht und wandert in Richtung Kathode, bis es erneut mit den im Indikator befindlichen Acetationen den Komplex ergibt. Dann wandert dieser wieder zur Anode.

In diesem System gestaltet sich die Auswahl der Elektroden etwas schwieriger, da die üblicherweise verwendeten Ag/AgCl-Elektroden Chloridionen liefern, also neue Fremdionen in dieses System einbringen würden.
Da ein Elektrodenraum offen gehalten werden kann, lag die Verwendung einer Platinelektrode nahe. Als nicht gasende Gegenelektrode (Kathode) läßt sich nach Spiro [53] ebenfalls Platin verwenden, wenn Silberionen in der Lösung vorhanden sind. Diese scheiden sich als Silber ab und unterdrücken damit die Wasserstoffentwicklung. Diese Angabe konnte voll bestätigt werden, jedoch muß aufgrund der Tatsache, daß die meisten Silbersalze (im vorliegenden Fall Silberacetat) nicht besonders gut löslich sind, die Apparatur zur Fassung einer großen Lösungsmenge, wie unten beschrieben, umgebaut werden.

Es kann anhand einer Rechnung gezeigt werden, daß das Volumen von 50 ml einer gesättigten Silberacetatlösung genügend Silberionen enthält, um bei den gewählten Stromstärken (2 - 3 mA) eine Wasserstoffentwicklung für ca. 48 Stunden zu verhindern.

Es wurde also eine Lösung von Silberacetat in Essigsäure als Indikatorlösung benutzt.

Die Silberionen haben auf die Wanderung der Grenzschicht keinen Einfluß, da sich diese nach Einschalten des Stromes in Richtung Anode bewegt, während die Silberionen sofort von der Überschichtungsstelle zur Kathode hin wandern.

4.1.3.2 Die Auswahl einer Beobachtungseinrichtung

Aufgrund der Auswahl der Lösungen ist wegen ihrer geringen Farbunterschiede eine darauf begründete Lokalisierung der Grenzschicht nicht möglich. Da das Radioisotopenverfahren nicht anwendbar ist (s.Einleitung), muß auf das Schlieren-Pattern-Verfahren zurückgegriffen werden.

Dies erscheint insofern sinnvoll, weil bei diesem Verfahren die Unterschiedlichkeit der Brechungsindices in zwei Lösungen ausgenutzt werden kann. Bei den vorhandenen Lösungen ist wegen der Säureeinwaagen, die bei der Meß- und Indikatorlösung unterschiedlich sind, zu erwarten, daß die Brechungsindices verschieden sind.

Die Schlieren-Pattern-Apparatur wurde in Anlehnung an die Beschreibung von Longsworth und Cowperthwaite [20] konstruiert:
Auf einem Wägetisch, der auf äußere Einflüsse besonders wenig anspricht, wird eine mit Stellschrauben gehaltene und justierbare, ca. 7 cm hohe, 10 cm breite und 50 cm lange Holzhalterung aufgebaut. Zur Prüfung der Justierung wird darauf eine Libelle angebracht. Auf diese Halterung werden nun zwei Spindeln aufgebaut, und zwar so, daß in das Gestell, passend zum Fuß der Spindeln, Bohrungen eingelassen werden. Diese Spindeln werden senkrecht zur waagerecht justierten Halterung eingestellt und mit Schrauben arretiert. Dann wird ein Steg angebracht, der die beiden Spindeln verbindet, damit ihre Lage gegeneinander nicht mehr verändert werden kann.

An der einen Spindel wird ein Meßmikroskop angebracht, das in Vertikalrichtung bewegbar ist und dessen Position an einer Meßskala abgelesen werden kann. Das Objektiv dieses Mikroskops hat eine Brennweite, die in der Größenordnung der Entfernung der beiden Spindeln liegt. Außerdem ist ein Fadenkreuz in das

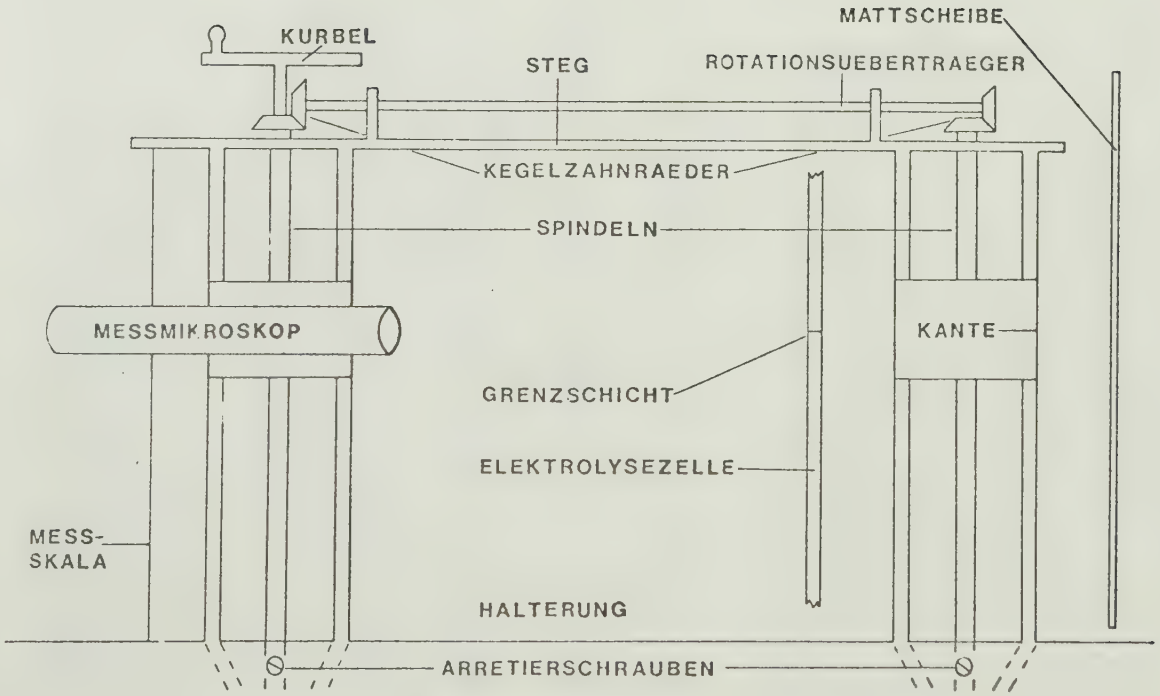
KURBEL
STEG
ROTATIONSUEBERTRAEGER
MATTSCHEIBE
KEGELZAHNRAEDER
SPINDELN
MESSMIKROSKOP
KANTE
GRENZSCHICHT
ELEKTROLYSEZELLE
MESS-
SKALA
HALTERUNG
ARRETIERSCHRAUBEN

ABB.2

Objektiv eingearbeitet, das eine exakte Einstellung auf die Grenzschicht ermöglicht. Die Ablesegenauigkeit der Positionen an der Meßskala beträgt $\pm$ 2 . 10^{-3} mm.

Die Vertikalbewegung an der ersten Spindel wird nun über Kegelzahnräder auf die zweite übertragen. Damit wird entsprechend der Veränderung des Mikroskops um denselben Betrag eine scharfe Kante - beispielsweise die einer Metallplatte oder die eines Schlitzes - bewegt. Diese Kante muß in Höhe und Winkel veränderlich sein, damit an verschiedenen Lösungen gemessen werden kann, die sich durch andere Brechungsindices unterscheiden.

Zur besseren Ausleuchtung der Apparatur wird hinter die zweite Spindel eine Mattscheibe gestellt, die rückwärtig durch eine normale Glühlampe beleuchtet wird.

Die Elektrolysezelle wird nun an einem Stativ, das an dem Steg zwischen beiden Spindeln verankert ist, angebracht. Dieses Stativ läßt sich auf dem Steg hin- und herbewegen, so daß man die optimale Entfernung der Elektrolysezelle zur oben beschriebenen Kante einstellen kann.

Die Angaben über den Strahlengang bei dieser Meßanordnung sind aus den Zeichnungen von Cowperthwaite [20] zu ersehen.

Die Wanderungsgeschwindigkeit wird folgendermaßen ermittelt: Man stellt die waagerechten Schenkel des Fadenkreuzes auf die abgebildete Grenzschicht ein. Der Einstellungsort wird an der Meßskala, der dazu gehörende Zeitpunkt an einer Uhr abgelesen. Diese Messungen werden in bestimmten, in ihrer Größe aber beliebigen Zeitintervallen, wiederholt. Aus dem sich ergebenden Weg-Zeit-Diagramm läßt sich die Wanderungsgeschwindigkeit aus der Steigung der erhaltenen Geraden errechnen.

4.1.3.3 Die Elektrolysezelle

Die Elektrolysezelle ist in Abb. 3 aufgezeichnet. Sie besteht im Prinzip aus einem U-Rohr. Für einen Schenkel wird normales Glasrohr der lichten Weite 3 mm verwendet, der zweite, der als Meßstrecke benutzt wird, ist ein KPG-Rohr mit gleichem Innendurchmesser. Das KPG-Rohr hat den Vorteil, daß es eine exakt bekannte und über die gesamte Länge konstante lichte Weite hat. Damit sind die unter Kap. 4.1.1 genannten Bedingungen erfüllt. Das U-Rohr ist an beiden Enden durch Hähne verschließbar.

Da bei direkten Überführungsmessungen nach dem Verfahren der wandernden Grenzschichten stets die Meßlösung vorauswandern muß, ist je nach den Dichte-Unterschieden der Lösung die Meßlösung über- bzw. unterzuschichten, d.h. man muß absteigend oder aufsteigend messen.

Da im vorliegenden Fall die Uranyllösungen eine größere Dichte als die Indikatorlösungen besitzen, muß hier nach dem absteigenden Verfahren gearbeitet werden, was sich aus den vorgegebenen Essigsäurekonzentrationen ergibt. Deswegen wird oberhalb des KPG-Rohrs ein Schwalbenschwanzhahn angebracht, der eine einfache Füllung und eine gute Überschichtung der Lösungen ermöglicht. [46)]

Kurz unterhalb der Abschlußhähne des U-Rohrs werden die Rohrableitungen zu den Elektrodenräumen angebracht. Der Elektrodenraum, der die Indikatorlösung aufnehmen soll, muß aus obigen Überlegungen (s.Kap. 4.1.3.1) ein relativ großes Volumen haben. Darum wurde hier an die Ableitung vom U-Rohr ein 50 ml fassender Schliffkolben angeschmolzen. Für den anderen Elektrodenraum hingegen reicht ein mit Schliff versehenes "Reagenzglas" aus.

Die Konstruktion der Elektroden entspricht der unter Kap. 4.1.2.4 geschilderten, mit dem Unterschied, daß hier Platindraht als Elektrodenmaterial verwendet wird.

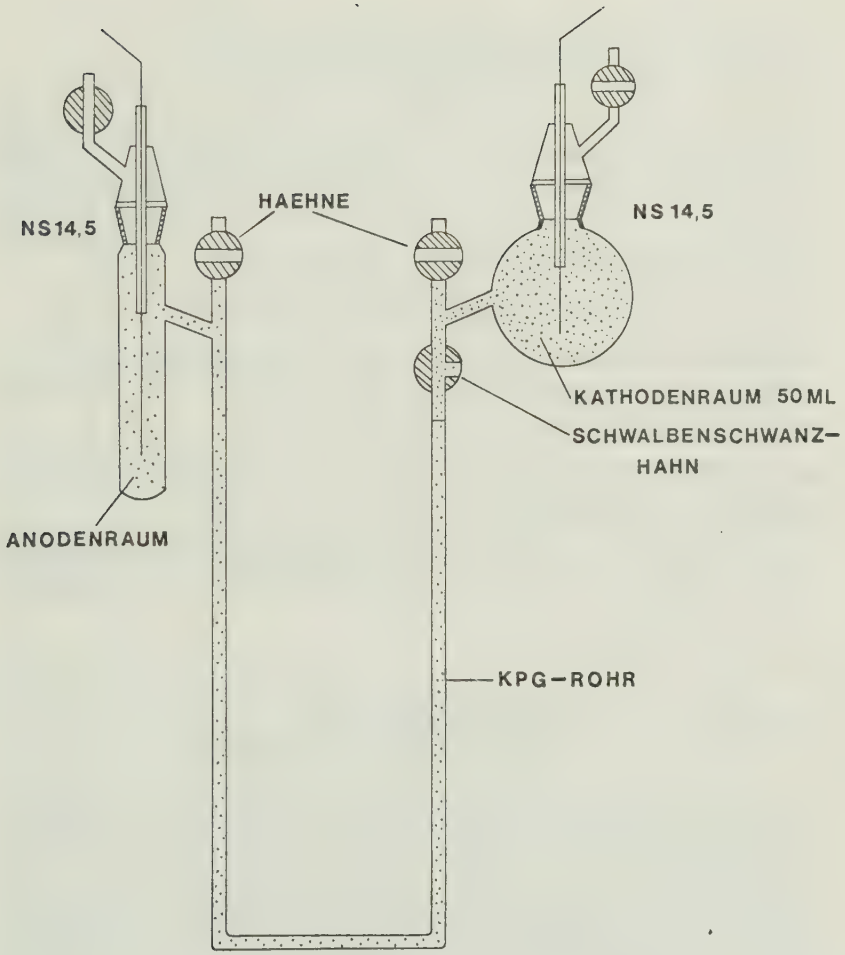
NS14,5
HAEHNE
NS 14,5
KATHODENRAUM 50ML
SCHWALBENSCHWANZ-
HAHN
ANODENRAUM
KPG-ROHR

ABB. 3

Die Zelle läßt sich am günstigsten luftblasenfrei nach folgender Vorschrift füllen: Sie wird an dem Stativ der Beobachtungseinrichtung senkrecht eingespannt. Bei abgenommenen Elektroden wird der gut gefettete Schwalbenschwanzhahn auf Durchgang geschaltet. Die Meßlösung wird mit einer Arztspritze bis kurz oberhalb des Schwalbenschwanzhahnes eingebracht, die überstehende Lösung abgelassen und der dem Schwalbenschwanzhahn gegenüberliegende Elektrodenraum mit Meßlösung gefüllt. Jetzt wird der restliche Teil der Apparatur mit Indikatorlösung gefüllt, die Abschlußhähne des U-Rohrs geschlossen und die Elektrodenkappen aufgesetzt. Das Volumen der Kappe über dem Indikatorraum wird ebenfalls mit Indikatorlösung gefüllt und abgesperrt.

Man schaltet den Strom ein, wenn der Schwalbenschwanzhahn wieder auf Durchgang zum U-Rohr gestellt ist.

Als Stromstärke wurden für die niedrigeren Konzentrationen an Uranylacetat 2,000 mA, für die mittleren 2,500 mA und für die höheren 3,000 mA gewählt.

4.1.3.4 Die Überprüfung der Schlieren-Pattern-Apparatur

Um die Funktionsfähigkeit der Schlieren-Pattern-Apparatur zu testen, soll ein System, dessen Überführungszahlen bekannt sind, gemessen werden. Dieses System soll nach dem Verfahren der wandernden Grenzschichten und außerdem nach einem anderen Lokalisierungsverfahren vermessen worden sein. Dazu bot sich das von Riedel [46] nach dem Radioisotopenverfahren gemessene System Co^{2+}/Li^{+} in wäßriger Lösung an. Hier ist die Überführungszahl der Co^{2+}-Komponente über weite Konzentrationsbereiche bekannt.

4.1.3.5 Herstellung der $CoCl_2$- und LiCl-Lösungen und Durchführung der Messungen

Als Konzentration der $CoCl_2$-Meßlösung wurde 0,1 n ausgewählt, deren Überführungszahl an diesem Punkt von Riedel [46] genau bestimmt wurde. Dazu wurden zwei Einwaagen hergestellt, und zwar

1. 1,1892 ± 5.10^{-4} g $CoCl_2.6H_2O$ (Merck, reinst)
2. 1,1886 ± 5.10^{-4} g $CoCl_2.6H_2O$ (" ").

Diese Einwaagen wurden in einen geeichten Meßkolben gegeben und mit 100 ml destilliertem Wasser aufgefüllt. Die Lösungen sind dann 0,0999- bzw. 0,0998-n ± 0,5 ‰. Da in diesem geringen Konzentrationsbereich zwischen 0,1 n und 0,0998 n die Überführungszahl nur eine sehr geringe Konzentrationsabhängigkeit zeigt, können die erhaltenen Werte trotz des Konzentrationsunterschiedes mit den von Riedel angegebenen verglichen werden.

Als geeignete Indikatorlösung wird von Riedel eine 0,081 m Lithiumchloridlösung benutzt, jedoch werden an gleicher Stelle auch verschiedene Konzentrationen an Lithiumchlorid verwendet (bis zu ± 40 % Abweichung). Man ist also bei Lithiumchlorid-Einwaagen nicht an den oben genannten Wert gebunden. Es wurden, da beim Schlieren-Pattern-Verfahren größere Dichte-Unterschiede zwischen Meß- und Indikatorlösung eine bessere Ablesung zur Folge haben, verdünntere Lithiumchloridlösungen benutzt. Deswegen wurden verschiedene Einwaagen an getrocknetem Lithiumchlorid gemacht, die dann in geeichte Meßkolben mit einem Fassungsvermögen von 100 ml gegeben und mit destilliertem Wasser aufgefüllt wurden. Die Molaritäten dieser Lösungen lagen zwischen 0,0811 und 0,0638 m. Für die einzelnen Messungen sind die Konzentrationen aus der Tab. 2 ersichtlich.

Für die Messungen wird die eben beschriebene Zelle benutzt. In das U-Rohr wird die Meßlösung ($CoCl_2$) gegeben, während die Indikatorlösung sich oberhalb des Schwalbenschwanzhahns und im großen Elektrodenraum befindet.

Als Anode wird ein Cadmiumblech, als Kathode eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet. Beide sind, wie oben beschrieben, entsprechend in die Halterungen eingeklebt.

Als Stromstärke wurde, wie von Riedel [46] angegeben, 3,00 mA gewählt.

4.1.3.6 Ergebnisse und Diskussion der Kobaltchloridmessungen

Die Ergebnisse der Kobaltchloridmessungen sind aus Tab. 2 ersichtlich. Aus diesen Messungen ergibt sich ein Wert von

$$T_{CoCl_2} = 0{,}3779 \pm 0{,}6\ \% \quad .$$

Die relativ großen Abweichungen bei den Messungen untereinander und zu dem von Riedel angegebenen Wert lassen sich folgendermaßen erklären: Aus den experimentellen Daten und den apparativen Voraussetzungen ergibt sich für die in Gleichung (38) einzusetzenden Größen, daß die Fehler folgende Werte haben:

$$\frac{\Delta c}{c} < \pm\ 0{,}1\ \%$$

$$\frac{\Delta q}{q} < \pm\ 0{,}1\ \%$$

$$\frac{\Delta I}{I} < \pm\ 0{,}1\ \%$$

$$\frac{\Delta F}{F} < \pm\ 0{,}1\ \%$$

$$\frac{\Delta v}{v} < \pm\ 0{,}1\ \% \quad .$$

Tabelle 2: Ergebnisse der $CoCl_2$ - Messungen

Nr. der Messung	$c_{Co^{2+}}$ val·l	c_{Li^+} mol·l	v_{Gr} mm·min	I mA	d mm	T_{beob}	$v \cdot 10^4$	$vv \cdot 10^8$
1	0,0998	0,0811	0,995	3,000	3	0,3763	- 16	256
2	0,0998	0,0811	0,993	3,000	3	0,3755	- 24	576
3	0,0998	0,0708	0,998	3,000	3	0,3774	- 5	25
4	0,0999	0,0709	1,004	3,000	3	0,3800	+ 21	441
5	0,0999	0,0638	1,005	3,000	3	0,3804	+ 25	625

Temperatur: 25°C ± 1°C

$\overline{T}$ = 0,3779 ± 0,6%

F = 96487 Cb_{int}

Rohrdurchmesser d = 3,000 mm

Würde man nun die Maximalfehler von ± 0,1 % je Meßgröße in das Fehlerfortpflanzungsgesetz einsetzen und außerdem den Fehler, der aus nicht exakter Temperatureinstellung resultiert, ergäbe sich ein Wert von ± 0,2 % für den Fehler der Überführungszahl.

Nun hat die Lithiumchlorid/Kobaltchlorid-Grenzschicht für die Schlieren-Pattern-Apparatur den Nachteil, daß sie sehr schnell (ca. 1 mm/min) wandert, so daß man Schwierigkeiten hat, die optimale Spaltstellung und Schärfe an der Apparatur zu finden. Tatsächlich wurde bei den Messungen 1 und 3 (s. Tab. 2) die Voraussetzung der guten Sichtbarkeit erfüllt. Aus diesen beiden Messungen ergibt sich ein Wert von

$$T = 0{,}3769 \pm 1{,}5\ \text{‰} \quad .$$

Dieser Wert stimmt mit dem von Riedel gefundenen Wert überein.

Benutzt man sämtliche (auch schlechter ablesbare) Werte aus Tab. 2, ergibt sich der oben angeführte Wert von

$$T = 0{,}3779 \pm 6\ \text{‰} \quad .$$

Innerhalb dieser Fehlerbreite liegt auch der von Riedel gefundene Wert.

Es läßt sich also sagen, daß die Apparatur für gut sichtbare Grenzschichten, wie sie beim Uranylacetatsystem vorgefunden wurden, voll funktionsfähig ist.

4.1.3.7 Herstellung der Lösungen für die Messungen im Uranylacetatsystem

Da im vorliegenden Fall der Anionenkomplex $(UO_2Ac_3)^-$ untersucht werden soll, ist es notwendig, zu einer Uranylacetatlösung weitere Acetationen zuzugeben. Dies kann in Form der reinen Essigsäure oder durch eins ihrer Salze geschehen. Letzteres ist insofern ungünstig, da erstens noch das zuge-

hörige Kation als Fremdion in das System eingebracht wird und zweitens dann ein Wasserstoffionenmangel vorhanden ist, der die Komplexbeständigkeit herabsetzt.

Es wurde also die freie Säure gewählt.

Nun gibt es weiterhin die Möglichkeit, die Überführungszahl in Abhängigkeit des pH-Wertes zu messen. Dies ist jedoch schwierig, weil rechnerische pH-Werte aufgrund der mangelnden Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten und deren Konzentrationsabhängigkeit fehlerhaft sind, so daß man darauf nicht zurückgreifen kann. Ebenso wäre der mit einer Glaselektrode gemessene pH-Wert mit großen Fehlern behaftet, und man stößt auf praktische Schwierigkeiten, da man ihn durch ständiges Verdünnen und Zugabe von Uranylacetat einstellen müßte.

Es erscheint deswegen sinnvoll, die analytischen Einwaagen an Essigsäure als Parameter zu benutzen.

Für die Messungen wurden neun Uranylacetatlösungen hergestellt, deren Zusammensetzung aus der Tab. 3 zu entnehmen sind.

Als Indikatorlösung wurde die oben erwähnte, an Silberacetat gesättigte verdünnte Essigsäure benutzt. Da eine gesättigte Silberacetatlösung 1,02 %ig ist, wurden 1,02 g auf einer Analysenwaage abgewogen und in einen 100 ml fassenden Meßkolben gegeben. Dazu wurden 40-45 ml einer 10 bis 12 %igen Essigsäurelösung pipettiert und mit destilliertem Wasser zur Eichmarke aufgefüllt.
Diese Lösungen sind dann $6{,}11 \cdot 10^{-2}$ molar an Silberacetat und ca. 0,8 molar an Essigsäure. Eine für alle Messungen genau gleiche Menge ist, wie die Versuche zeigten, nicht erforderlich. In Analogie zu anderen Systemen können auch hier die Indikatorlösungskonzentrationen variiert werden.

Die Angaben über die Konzentrationen der Lösungen für die einzelnen Messungen sind aus Tab. 4 ersichtlich.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Meßlösungen

Nr. der Lösung	Einwaage UO_2Ac_2	$^mUO_2Ac_2 \cdot 10^2$	$^cUO_2Ac_2 \cdot 10^2$	Zugabe Eisessig	$^mEssigsre$
	g	mol·l^{-1}	val·l^{-1}	ml	mol·l^{-1}
1	1,3501	3,182	6,364	60	10,58
2	1,3501	3,182	6,364	50	8,825
3	1,3507	3,184	6,368	40	7,06
4	2,0000	4,714	9,428	60	10,58
5	2,0009	4,716	9,432	50	8,825
6	2,0004	4,715	9,430	40	7,06
7	2,6992	6,363	12,726	60	10,58
8	2,6992	6,364	12,728	50	8,825
9	2,6957	6,354	12,708	40	7,06

m = Molarität der Lösungen
c = Äquivalentkonzentration der Lösungen

Als Substanzen wurden benutzt:

Uranylacetat p.a. Fa. Merck
Eisessig p.a. Fa. Merck

Die Einwaagen wurden jeweils in 100 ml-Meßkolben gegeben und mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

Die Molarität der Essigsäure wurde mit dem von Merck angegebenen Wert der Dichte von 1,06 g/ml ermittelt.

4.1.3.8 Ergebnisse der Überführungszahlmessungen

Die Überführungszahlwerte sowie alle zu ihrer Ermittlung notwendigen Meßgrößen der untersuchten Uranylacetat-Essigsäure-Lösungen sind aus Tab. 4 ersichtlich.

Da die Uranylkomponente eine positive Ladung trägt, ihre Wanderung jedoch zur Anode erfolgt, ergeben sich negative Komponentenüberführungszahlen. Bei der Diskussion sollen nur die Beträge berücksichtigt werden.

Aus den zugehörigen graphischen Darstellungen (Abb. 4,5,6) ergibt sich die Abhängigkeit der Überführungszahl der Uranylkomponente von den analytischen Konzentrationen des Uranylacetats und der Essigsäure.

Wählt man die molare Uranylacetatkonzentration als Parameter, so steigen die Überführungszahlwerte der Uranylkomponente mit wachsender Essigsäurezugabe linear an. Der Kurvenanstieg wird umso steiler, je geringer die Uranylacetatkonzentration ist. Folglich müssen sich Schnittpunkte dieser Geraden untereinander ergeben. Aufgrund der Fehlerbreite läßt sich jedoch zeigen, daß im vorliegenden Fall nur ein Schnittpunkt resultiert, der bei 11 molarer Essigsäure liegt.

Andererseits lassen sich die Geraden auf den Überführungszahlwert T = 0 und darüber hinaus extrapolieren.

T = 0 bedeutet Stillstand der Grenzschicht, T < 0 Umkehrung der Wanderungsrichtung. Aus der Abb. 4 ist ersichtlich, daß der Abszissenabschnitt für $3{,}18 \cdot 10^{-2}$ m Uranylacetatlösung 4,9 m Essigsäure beträgt. Im Fall der $4{,}715 \cdot 10^{-2}$ m Uranylacetatlösung liegt er bei 4,0 m Essigsäure,und bei der Uranylkonzentration $6{,}36 \cdot 10^{-2}$ m ergibt sich 2,4 m Essigsäure.

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Nr. der Lösung	$10^2 \cdot c_{UO_2Ac_2}$ val.l^{-1}	$10 \cdot (m_{HAc})_{Ind.}$ mol. l^{-1}	$m_{HAc_{Lsg}}$ mol $.l^{-1}$	I mA	$10^2 \cdot v_{UO_2}$ mm.min^{-1}	$10^2 \lvert\bar{v}_{UO_2}\rvert$ mm.min^{-1}	$\lvert\bar{T}_{UO_2}\rvert$	$\frac{\Delta v}{v}$ %
8	12,733	7,942	8,825	3,000	15,8			
	12,733	7,942	8,825	3,000	15,0			
	12,733	7,942	8,825	3,000	16,1			
	12,733	7,942	8,825	3,000	15,1			
	12,733	7,942	8,825	3,000	15,3			
	12,733	7,942	8,825	3,000	15,8			
	12,733	7,942	8,825	3,000	15,4			
	12,733	7,942	8,825	3,000	15,3			
	12,733	7,942	8,825	3,000	15,6			
	12,733	7,942	8,825	3,000	15,3	15,5	0,075	± 2
9	12,708	6,66	7,060	3,000	12,0			
	12,708	6,66	7,060	3,000	11,7			
	12,708	6,66	7,060	3,000	11,8			
	12,708	6,66	7,060	3,000	11,3	11,7	0,055	± 4

F = 96 487 Cb_{int}

Rohrdurchmesser = 3,000 mm

Temperatur 25° C ± 1° C

$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta T_{UO_2}}{T_{UO_2}}$ = mittlerer Fehler der Einzelmessung

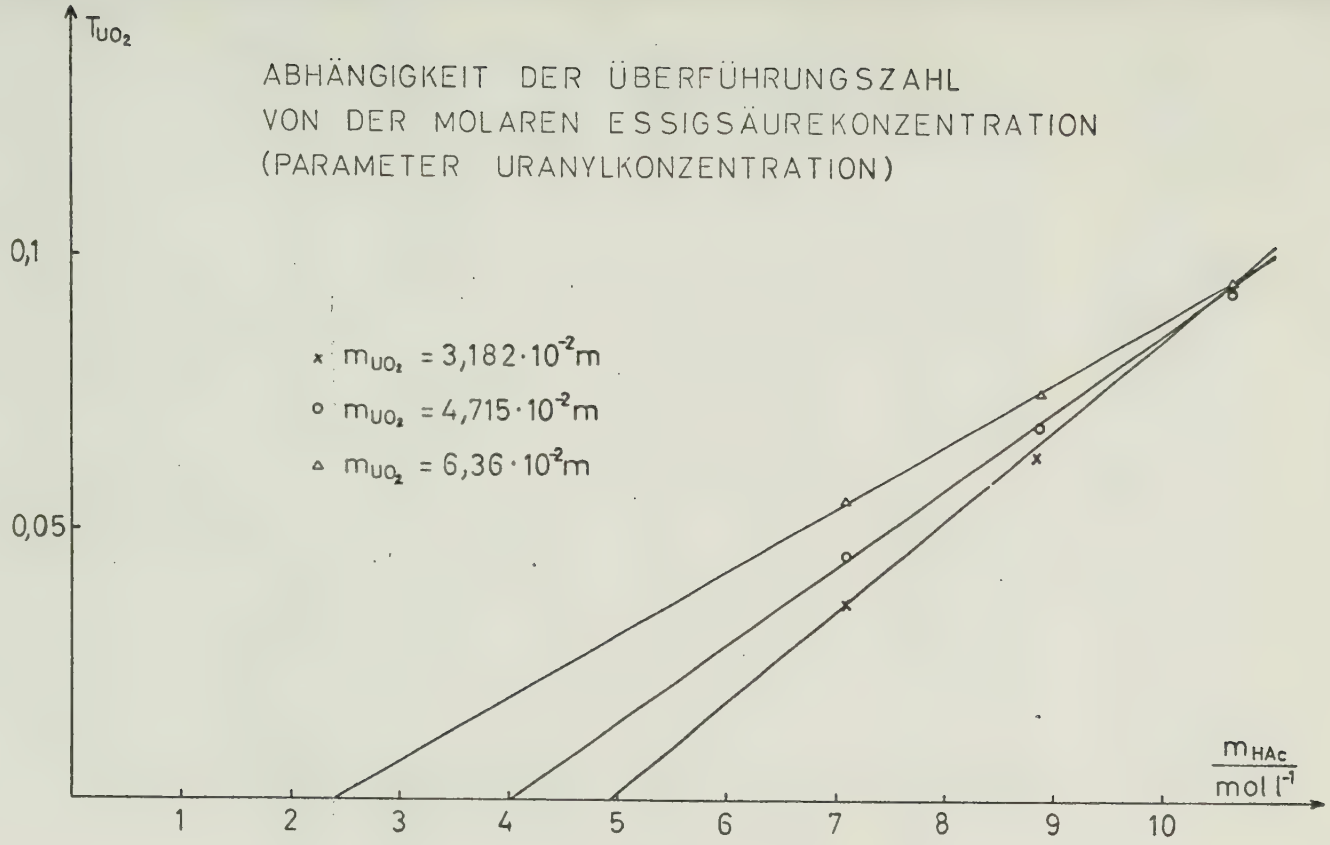
T_{UO_2}
ABHÄNGIGKEIT DER ÜBERFÜHRUNGSZAHL
VON DER MOLAREN ESSIGSÄUREKONZENTRATION
(PARAMETER URANYLKONZENTRATION)
0,1
0,05
× $m_{UO_2} = 3{,}182 \cdot 10^{-2}$m
○ $m_{UO_2} = 4{,}715 \cdot 10^{-2}$m
△ $m_{UO_2} = 6{,}36 \cdot 10^{-2}$m
$\frac{m_{HAc}}{mol\ l^{-1}}$
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

ABB. 4

Leider ergibt sich eine Diskrepanz von zwei Zehnerpotenzen für den aus der theoretischen und experimentellen Geraden ermittelten Wert für die Komponentenleitfähigkeit. Somit ist die Voraussetzung für die Gleichheit der betreffenden Ionenleitfähigkeiten nicht erfüllt.

Wahrscheinlich dürfte die lineare Abhängigkeit der Überführungszahl der Uranylkomponente von der analytischen Essigsäurekonzentration analog zu derjenigen der empirischen Longsworth-Funktion durch die Quotientenbildung zweier Funktionen von der Konzentration begründet sein.[55)]

Aus der Auftragung der Überführungszahl gegen die molare Uranylacetatkonzentration (Abb. 5) bei konstant gehaltener Essigsäurekonzentration ist folgende Abhängigkeit zu beobachten: Bei gleicher Essigsäurezugabe und zunehmender Uranylacetatkonzentration wachsen die Überführungszahlen linear an. Der Anstieg ist am größten bei der geringsten Essigsäurekonzentration und am kleinsten bei der höchsten.

Die genannte Darstellung (Abb. 5) läßt sich modifizieren, indem man statt der molaren Uranylacetatkonzentration die Wurzeln der Äquivalentkonzentration als Abszisse (Abb. 6) wählt. Die erhaltenen Kurven lassen sich dann durch Anlegung der Tangente im Meßpunkt der geringsten Konzentration auf die Uranylacetatkonzentration $c_{UO_2} = 0$ extrapolieren.

Man erhält folgende Werte für die Überführungszahl bei unendlicher Verdünnung der Uranylkomponente in den einzelnen Essigsäuren:

$$T^{7,06}_{UO_2} = 0,0040$$

$$T^{8,825}_{UO_2} = 0,046$$

$$T^{10,58}_{UO_2} = 0,092$$

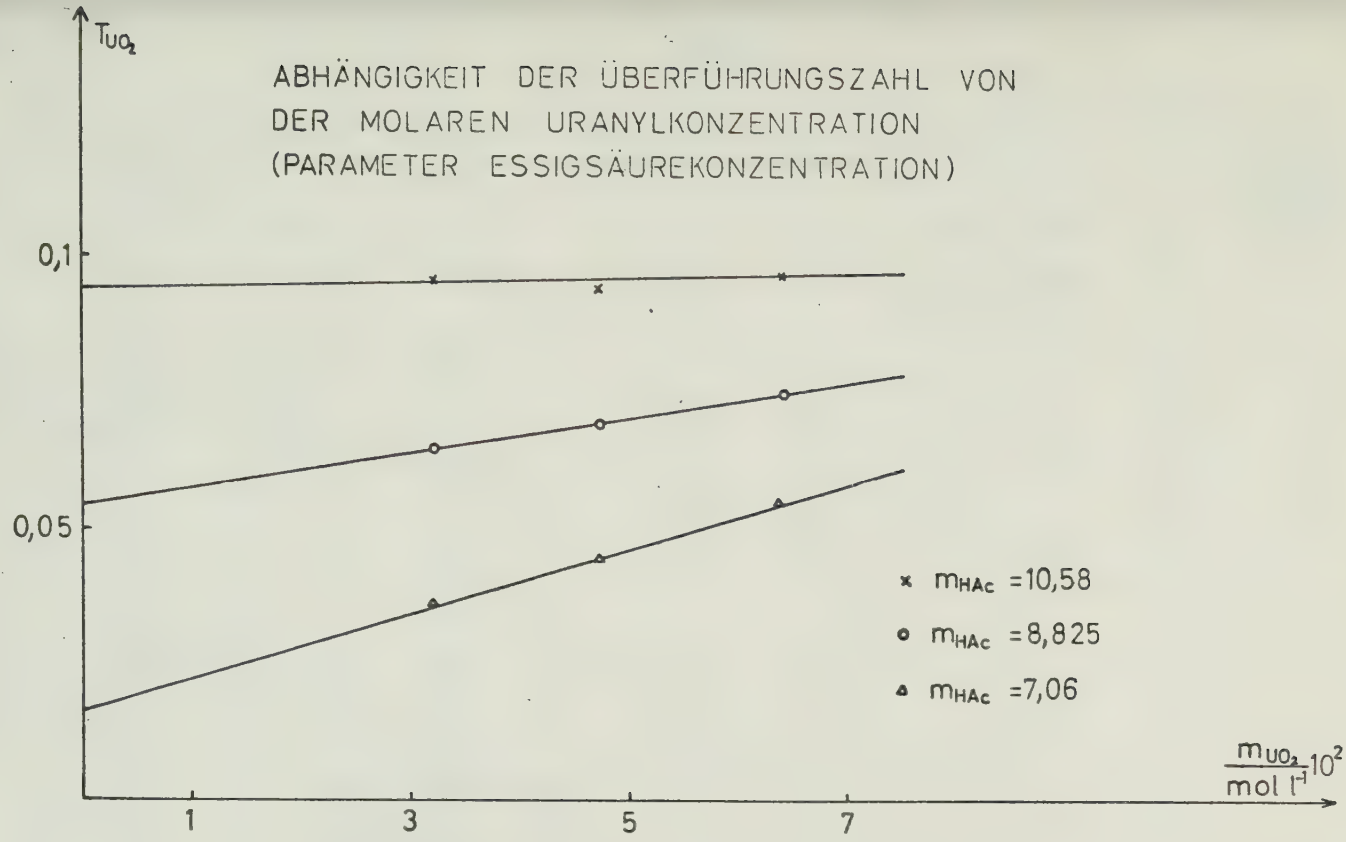
T_{UO_2}
ABHÄNGIGKEIT DER ÜBERFÜHRUNGSZAHL VON
DER MOLAREN URANYLKONZENTRATION
(PARAMETER ESSIGSÄUREKONZENTRATION)
0,1
0,05
1
3
5
7
m_{UO_2} 10^2
mol l^{-1}
× m_{HAc} =10,58
o m_{HAc} =8,825
Δ m_{HAc} =7,06

ABB. 5

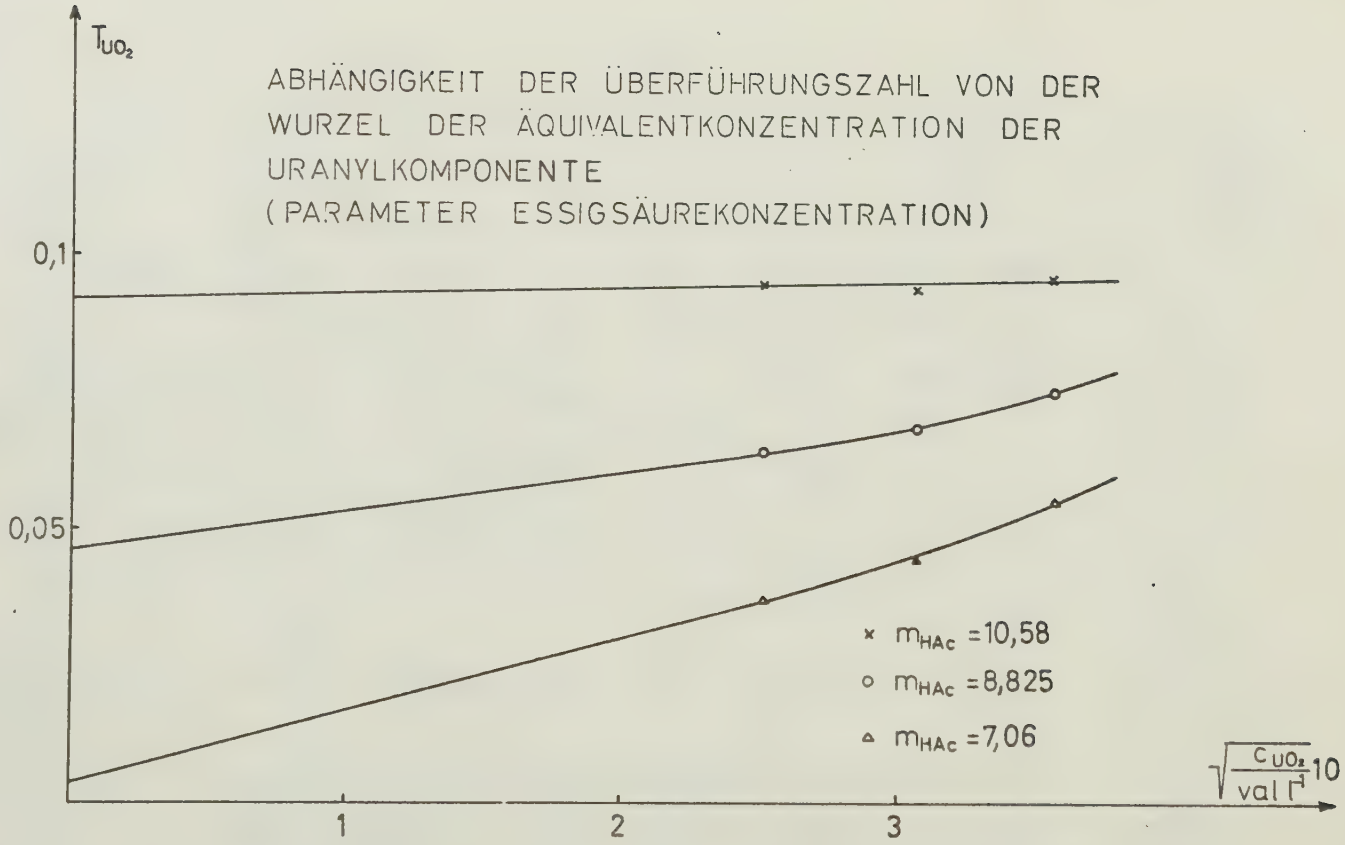
T_{UO_2}
ABHÄNGIGKEIT DER ÜBERFÜHRUNGSZAHL VON DER WURZEL DER ÄQUIVALENTKONZENTRATION DER URANYLKOMPONENTE
(PARAMETER ESSIGSÄUREKONZENTRATION)
0,1
0,05
× m_{HAc} =10,58
○ m_{HAc} =8,825
△ m_{HAc} =7,06
$\sqrt{\frac{c_{UO_2}}{val\ \Gamma}}10$
1
2
3

ABB. 6

Diese Werte sind jedoch mit relativ großen Fehlern behaftet, da die Messungen weit außerhalb des Debye-Hückel-Gebietes erfolgten.

Eine Anwendung der Longsworth-Funktion [55] ist im vorliegenden Fall nicht erlaubt, da ihre theoretischen Grundlagen nicht erfüllt sind.

Trotz dieser Einschränkungen wurden die extrapolierten Überführungszahlen gegen die einzelnen Essigsäurekonzentrationen aufgetragen (Abb. 7). Daraus läßt sich eine Überführungszahl der Uranylkomponente in reiner Essigsäure graphisch ermitteln. Dieser Wert liegt bei 0,26 und ist mit einem Fehler behaftet, über den im Prinzip keine Aussagen gemacht werden können. Lediglich aufgrund der Schwankungen um die mittlere Gerade und aus den Fehlern der Überführungszahlmessungen ist die Größenordnung von $\pm$ 10 % zu erwarten.

Wie man aus der Tab. 4 ersehen kann, ist die Größe des mittleren Fehlers der Einzelmessung der Wanderungsgeschwindigkeit und damit der Überführungszahl signifikant.

Für die Fehler der Meßgrößen ist anzusetzen:

$\frac{\Delta c}{c} < \pm$ 0,1 % aufgrund der Genauigkeit der Einwaage und der Volumeneinstellung,

$\frac{\Delta I}{I} < \pm$ 0,1 % aufgrund der Einstellung des Stromes am Netzgerät und dessen Ablesung am Amperemeter,

$\frac{\Delta F}{F} < \pm$ 0,01 % aufgrund der hohen Genauigkeit dieser Konstanten

$\frac{\Delta q}{q} < \pm$ 0,1 % aufgrund der Verwendung eines KPG-Rohrs

$\frac{\Delta l}{l} < \pm$ 0,1 % aufgrund der Einstellung des Meßmikroskops auf die gut sichtbare Grenzschicht

$\frac{\Delta t}{t} < \pm$ 0,1 % aufgrund der Ablesung an einer elektronischen Uhr und langer Meßzeiten.

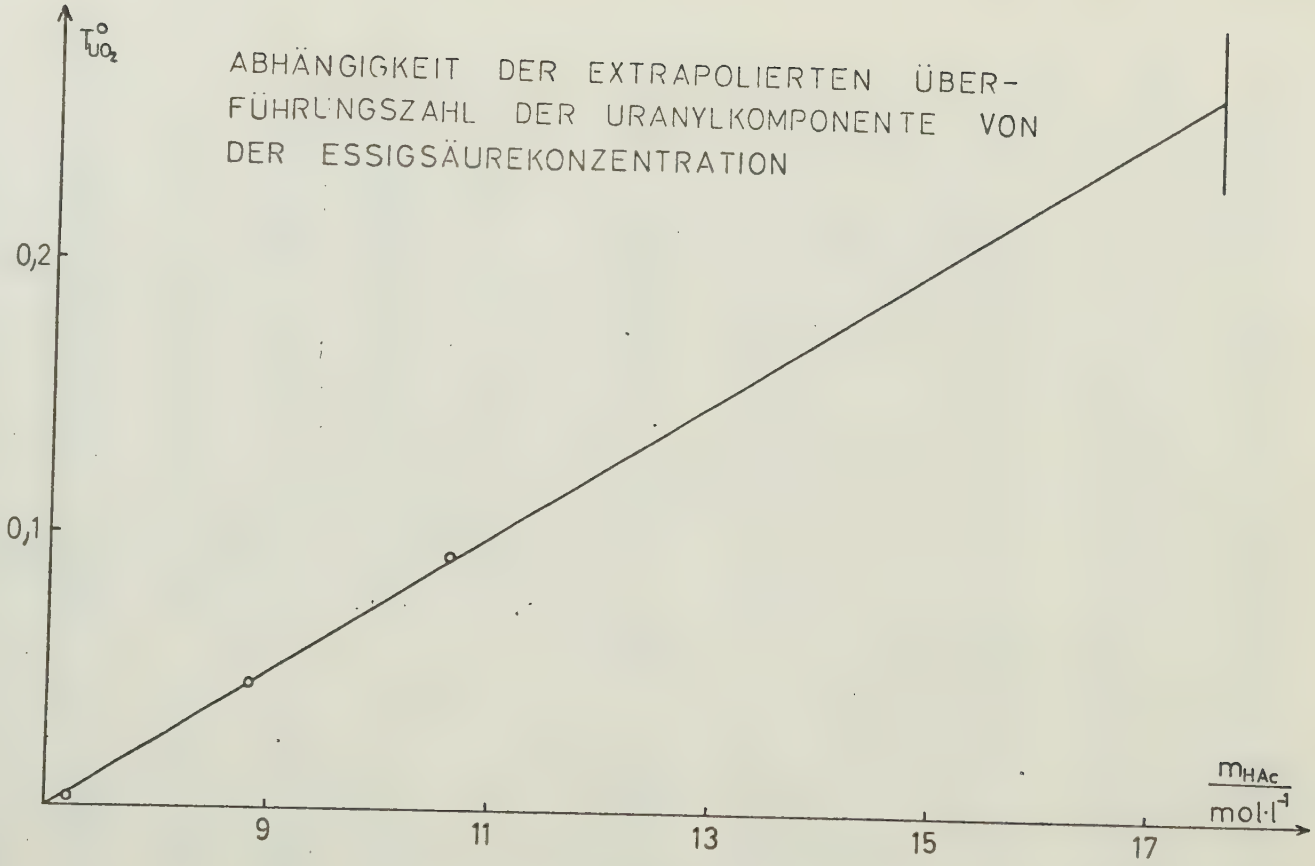
ABHÄNGIGKEIT DER EXTRAPOLIERTEN ÜBER-
FÜHRUNGSZAHL DER URANYLKOMPONENTE VON
DER ESSIGSÄUREKONZENTRATION
$t^{\circ}_{UO_2}$
0,2
0,1
9
11
13
15
17
$\frac{m_{HAc}}{mol \cdot l^{-1}}$

ABB. 7

Da die Überführungszahl sehr gering von der Temperatur abhängt (etwa 0,2 ‰ pro Grad) und in einem thermostatisierten Raum bei 25° C gearbeitet wurde, kann durch Temperaturschwankungen ebenfalls kein größerer Fehler verursacht werden.

Setzt man die Maximalfehler an, dürfte bei der Anwendung des Fehlerfortpflanzunggesetzes ein Fehler von höchstens ± 0,3 % für die Überführungszahlwerte zu erwarten sein.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist also geringer als die abgeschätzte Genauigkeit. Der Grund hierfür dürfte in den Schwankungen der Grenzschichtgeschwindigkeit während der Einzelmessungen der Überführungszahl liegen.

Dies liegt offensichtlich am Wanderungsmechanismus; denn es überstreichen ständig Acetationen die Grenzschicht in Richtung Anode, was eine Neueinstellung der Gleichgewichte in der Uranylacetatlösung zur Folge hat. Deswegen sind konstant wandernde Grenzschichten nicht zu erwarten.

Umso erstaunlicher ist der beobachtete, gute Selbststabilisierungseffekt. Dieser wurde durch Stromstärkenvariation untersucht. Diffus gewordene Grenzschichten erlangten durch Einstellung des entsprechenden Meßstromes ihre ursprüngliche Schärfe zurück.

Zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht wurde für jede Meßlösung aus mehreren Einzelmessungen der Mittelwert gebildet. Die Reproduzierbarkeit der Überführungszahlwerte wurde dabei mit durchschnittlich ± 4 % festgestellt.

Daher erscheint es nicht sinnvoll, die erheblich geringeren Fehler, die aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz folgen, anzusetzen.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, daß für die extrapolierten Werte ein Fehler von ca. ± 10 % zu erwarten ist.

Die in der Tab. 4 angegebenen Überführungszahlen sind ohne Korrekturen versehen. Auf die Leitfähigkeitskorrektur soll erst bei den Leitfähigkeitsberechnungen eingegangen werden.

Zur Volumenkorrektur läßt sich folgendes sagen: Da der Anodenraum offengehalten wurde, ist hierfür keine Korrektur nötig. Für den verschlossenen Kathodenraum gilt: Hier wandern Wasserstoffionen zu, während Acetationen abwandern. Ihre Konzentration ist jedoch vom Massenwirkungsgesetz abhängig, so daß ständig je nach Bedarf Ionen nachgeliefert bzw. abgefangen werden. Das einzige meßbare Phänomen ist die Silberabscheidung. Es läßt sich zeigen, daß auch dieser Effekt unterhalb der Fehlergrenze liegt. Eine Volumenkorrektur ist also nicht erforderlich.

4.2 Die Leitfähigkeitsmessungen

Spezifische Leitfähigkeiten mußten in den hergestellten Uranylacetatlösungen gemessen werden, weil nur mit ihrer Kenntnis die Leitfähigkeiten der Komponente in diesen Lösungen zu ermitteln sind.

Auf das Prinzip der Leitfähigkeitsmessungen soll hier nicht mehr eingegangen werden. Es soll nur darauf hingewiesen werden, daß eine Meßzelle, in der die verschiedenen Lösungen vermessen werden sollen, als unbekannter Widerstand in eine Wechselstrombrücke eingebracht wird. Im vorliegenden Fall wird eine Wayne-Kerr-Brücke benutzt, die die verschiedenen kapazitiven und induktiven Abgleiche elektronisch regelt, so daß die Leitwerte G einer Lösung direkt in Ω^{-1} ablesbar sind.

Da die Leitfähigkeit stark temperaturabhängig ist, muß die Meßzelle thermostatisiert werden. Außerdem müssen die Elektroden so befestigt sein, daß sich die Geometrie der Meßanordnung nicht verändern kann.

Im vorliegenden Fall wurden Meßzellen EA660 (Metrohm) benutzt, deren Aufbau kurz geschildert werden soll.(vergl. Abb. 8).
Die Zelle hat ein Volumen von ca. 1,5 ml; als Elektroden werden Platinbleche verwendet, deren Lage dadurch festgelegt ist, daß ihre Ableitungen in ein Glasrohr eingeschmolzen sind.

Zur Füllung existieren zwei Ausgänge: Der eine ist durch einen Hahn verschließbar, während der zweite aus einer Kapillare besteht. Die Lösung ist nach folgender Vorschrift einzufüllen: Auf den Rohransatz des Hahnes wird eine Fortuna-Pipette gesetzt, die Kapillare in die Lösung getaucht und diese mit der Pipette in die Zelle gezogen. Dann wird der Hahn geschlossen; der Inhalt kann nicht mehr auslaufen.

Um die Temperaturbedingungen einzuhalten, ist die Apparatur von einem zweiten Glasmantel umgeben. Zwischen beiden Glaswandungen wird temperiertes Wasser aus einem Thermostaten durchgeleitet.

Die beiden Meßzellen werden mit Angabe der Zellkonstanten C (cm^{-1}) geliefert, jedoch empfiehlt es sich, diese Werte zu überprüfen. Eine Nacheichung mit 0,1 D KCl ergab Abweichungen bis zu 1 % von den angegebenen Zellkonstanten.

Aus den Leitwerten (bei einer Temperatur von 25° C ± 0,05° C gemessen) ergaben sich folgende Zellkonstanten:

$$C_1 = 11{,}64 \pm 1\ ‰\ cm^{-1}$$
$$C_2 = 11{,}15 \pm 1\ ‰\ cm^{-1}$$

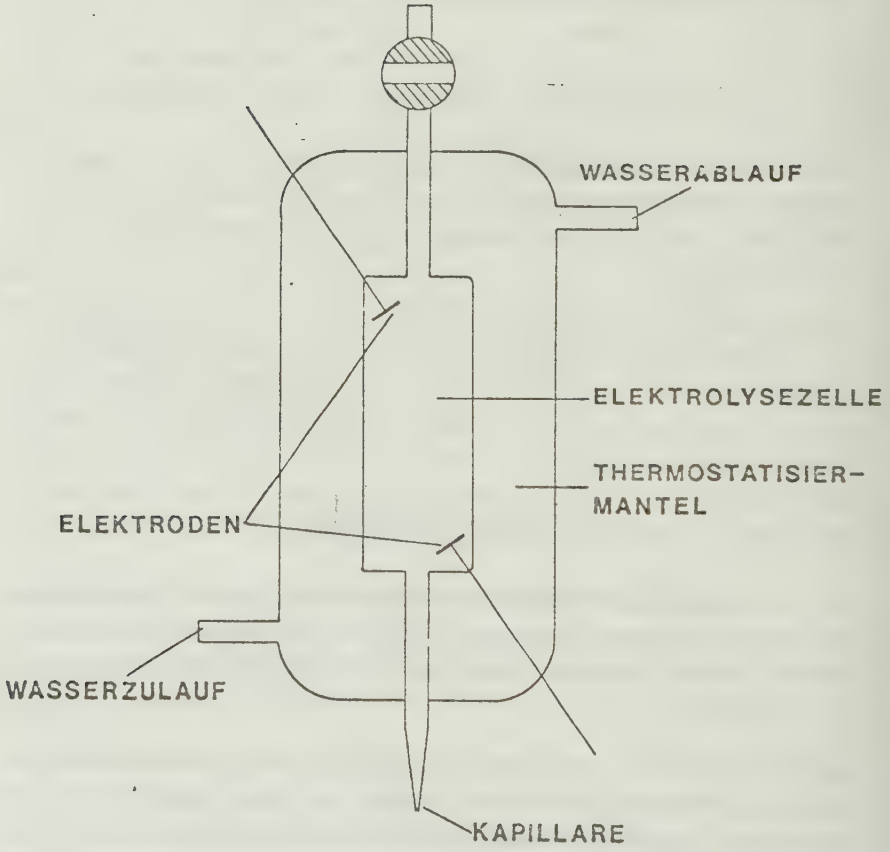
WASSERABLAUF
ELEKTROLYSEZELLE
THERMOSTATISIER-
MANTEL
ELEKTRODEN
WASSERZULAUF
KAPILLARE

ABB. 8

Die Eigenleitfähigkeitskorrektur des Wassers ist nicht notwendig, da sie weit außerhalb der Fehlergrenze liegt. Ebenfalls vernachlässigt werden kann der Konzentrationsfehler der hergestellten Kaliumchloridlösung.

Die angegebenen Fehler ergeben sich aus der schwankenden Temperatur in diesen Meßzellen.

Durch Multiplikation der abgelesenen Leitwerte G mit den Zellkonstanten C erhält man die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ der Meßlösungen. Alle Größen sind in der Tab. 5 angegeben.

Bei der Ablesung der Leitwerte für die Lösungen macht man ebenfalls den obigen Fehler. Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich aufgrund der Produktbildung $\varkappa = C \cdot G$ nun für $\varkappa$ ein Fehler von $\pm$ 1,5 ‰.

Dieser hat auf das Ergebnis λ_R insofern keinen Einfluß, da die $\varkappa$-Werte mit den entsprechenden Überführungszahlen kombiniert werden, die mit einem weitaus größeren Fehler behaftet sind.

Um Vergleiche mit anderen Autoren anstellen zu können, wurden die Leitfähigkeiten der Säuren, die zu den Uranylacetateinwaagen gehören, bestimmt. Es ergab sich eine Abweichung zu Kohlrausch [56], der etwa entsprechende Konzentrationen, jedoch bei 18° C, gemessen hat. Ein Vergleich mit anderen Autoren [54], die in anderen Konzentrationen Werte bei 25° C bestimmt haben, zeigten Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenze.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen sind aus Tab. 5 und den graphischen Darstellungen ersichtlich.

Tabelle 5: Ergebnisse der Messungen der spezifischen Leitfähigkeit

Nr. der Lsg.	$\frac{10^2\, m_{UO_2}}{mol\ l^{-1}}$	$\frac{m_{HAc}}{mol\ l^{-1}}$	$\frac{C}{cm^{-1}}$	$\frac{G}{\mu S}$	$\frac{10^3\, \varkappa}{\Omega^{-1} cm^{-1}}$
1	3,182	10,58	11,64	72,45	0,8433
2	3,182	8,825	11,15	110,80	1,2354
3	3,184	7,06	11,15	146,56	1,6230
4	4,714	10,58	11,64	80,04	0,9317
5	4,716	8,825	11,15	120,70	1,3458
6	4,715	7,06	11,64	149,37	1,7387
7	6,363	10,58	11,64	87,62	1,0199
8	6,366	8,825	11,64	124,30	1,4469
9	6,354	7,06	11,15	166,94	1,8536
10		10,58	11,15	51,52	0,5744
11		8,825	11,64	77,60	0,9033
12		7,06	11,15	111,40	1,2421

Temperatur = 25° C ± 1° C

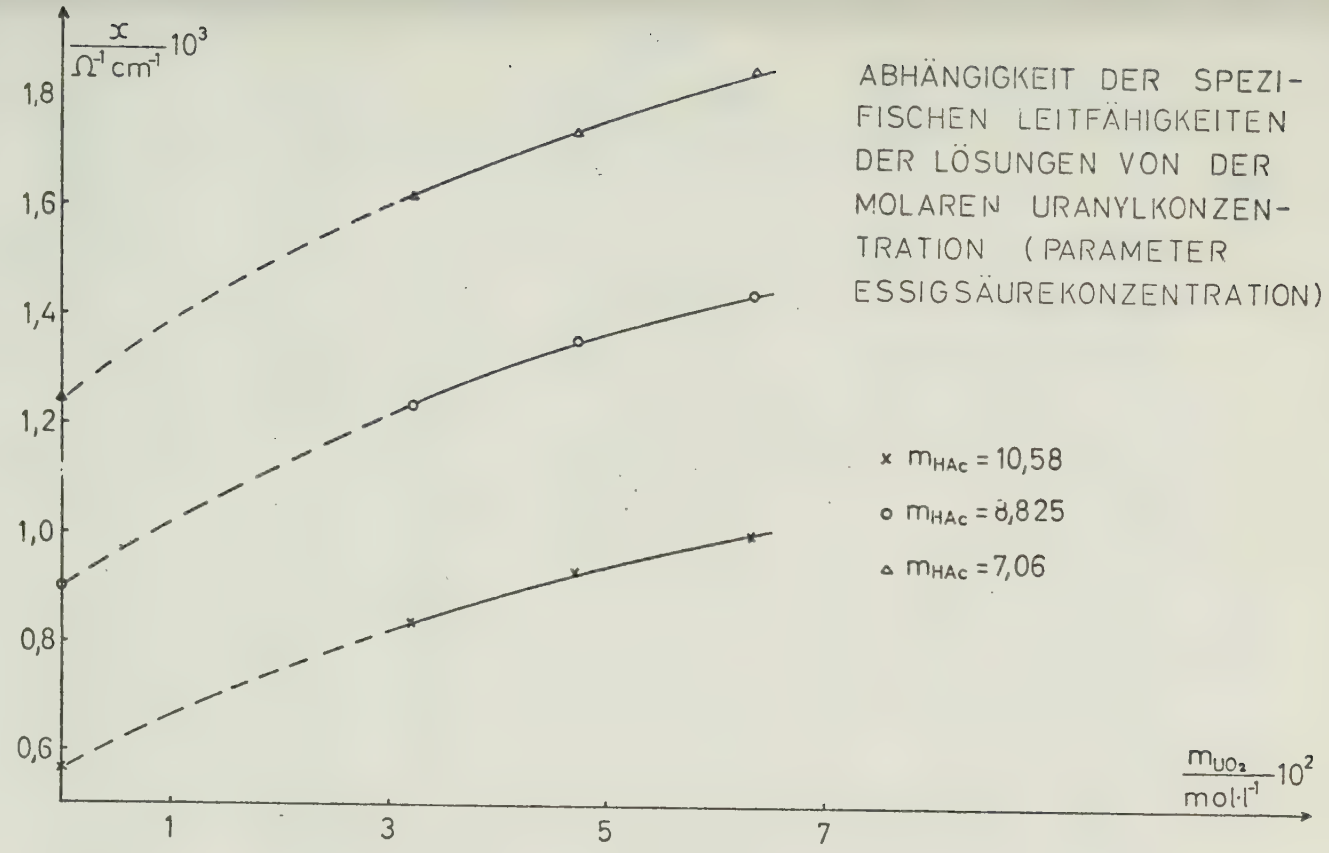
x / Ω⁻¹ cm⁻¹ 10³
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
1
3
5
7
m_UO2 / mol·l⁻¹ 10²
ABHÄNGIGKEIT DER SPEZIFISCHEN LEITFÄHIGKEITEN DER LÖSUNGEN VON DER MOLAREN URANYLKONZENTRATION (PARAMETER ESSIGSÄUREKONZENTRATION)
× m_HAc = 10,58
○ m_HAc = 8,825
△ m_HAc = 7,06

ABB. 9

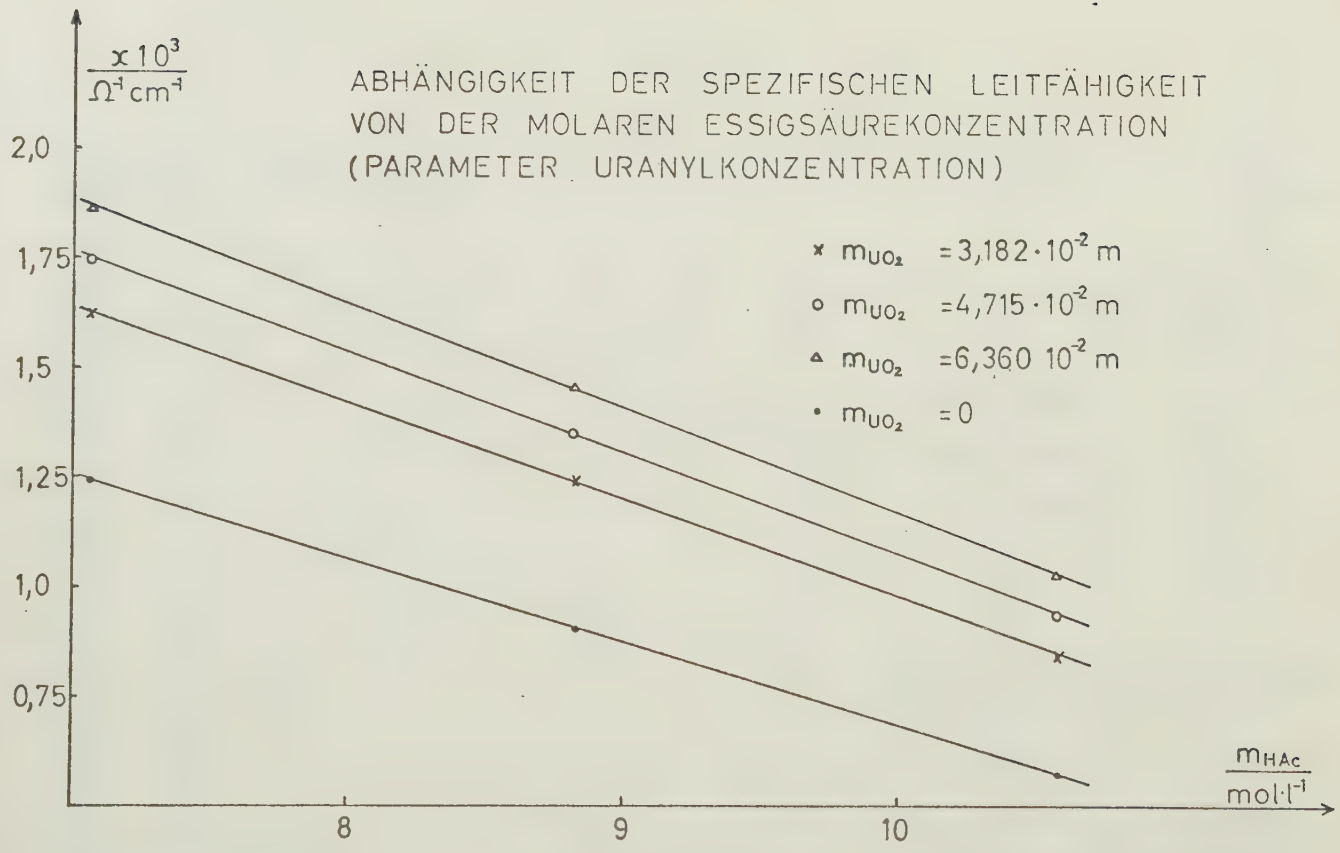
x 10³
Ω⁻¹ cm⁻¹
ABHÄNGIGKEIT DER SPEZIFISCHEN LEITFÄHIGKEIT
VON DER MOLAREN ESSIGSÄUREKONZENTRATION
(PARAMETER URANYLKONZENTRATION)
× m_UO2 = 3,182 · 10⁻² m
○ m_UO2 = 4,715 · 10⁻² m
△ m_UO2 = 6,360 10⁻² m
• m_UO2 = 0
2,0
1,75
1,5
1,25
1,0
0,75
8
9
10
m_HAc
mol·l⁻¹

ABB. 10

Die Darstellung von $\varkappa$ gegen m_{UO_2} zeigt (Abb. 9), daß der Einfluß der Uranylkomponente mit steigender Essigsäurekonzentration sinkt und mit steigender Uranylkonzentration wächst. Die Kurven sind jedoch leicht gekrümmt, die Krümmung wird zu niedrigen Essigsäurekonzentrationen größer. Für die unterschiedlichen Geraden ließe sich ein $\varkappa_o$-Wert bei $c_{UO_2} = 0$ extrapolieren. Diese Werte sind identisch mit denjenigen, die bei der freien Essigsäure mit entsprechender Konzentration gemessen wurden.

Aus der Darstellung von $\varkappa$ gegen m_{HAc} (Abb. 10) sieht man, daß die spezifische Leitfähigkeit im Meßbereich bei gleicher Uranylacetateinwaage mit steigender Essigsäurekonzentration linear sinkt, und zwar ist die Steigung der Geraden um so größer, je höher die Einwaage ist. Der geringste Anstieg ist bei den vergleichsweise aufgetragenen Werten für die freie Essigsäure bei entsprechenden Konzentrationen zu verzeichnen.

5 Ergebnisse der Rechnung für die Teilchenkonzentrationen im Uranylacetatsystem

Zur Auswertung der Messungen werden an dieser Stelle zunächst die Rechenergebnisse für die Teilchenkonzentrationen in den oben geschilderten Uranylacetat-Essigsäure-Lösungen aus den unter Kap. 3.1 abgeleiteten Beziehungen erörtert.

Dazu müssen zuerst die Koeffizienten der Gleichung (56) 5. Grades für die Acetationenkonzentrationen aus den Einwaagen und Konstanten ermittelt werden. Diese Koeffizienten sind in Tab. 6 für jeden Meßpunkt verzeichnet.

Tabelle 6: Faktoren zur Acetationenberechnung in Gleichung (56)

Nr. der Lösung	$10^2 \cdot \frac{m_{UO_2Ac_2}}{mol.l^{-1}}$	$\frac{m_{HAc}}{mol.l^{-1}}$	$\frac{10^{-6}.F}{[Ac^-]^5}$	$\frac{10^{-4}.F}{[Ac^-]^4}$	$\frac{10^{-1}.F}{[Ac^-]^3}$	$\frac{10^{-1}.F}{[Ac^-]^2}$	$\frac{10 .F}{[Ac^-]^1}$	$\frac{10^4 .F}{[Ac^-]^0}$	$10^2 \cdot \frac{[Ac^-]}{mol.l^{-1}}$
1	3,182	10,58	2,2	9,304	-16,663	- 1,090	- 1,083	- 1,856	1,346
2	3,182	8,825	2,2	9,304	- 9,886	- 1,019	- 1,009	- 1,546	1,290
3	3,184	7,06	2,2	9,309	- 3,080	- 0,949	- 0,935	- 1,238	1,233
4	4,714	10,58	2,2	12,67	-16,60	- 1,458	- 1,390	- 1,856	1,343
5	4,716	8,825	2,2	12,68	- 9,832	- 1,387	- 1,317	- 1,548	1,277
6	4,715	7,06	2,2	12,67	- 3,021	- 1,316	- 1,242	- 1,238	1,253
7	6,363	10,58	2,2	16,30	-16,54	- 1,853	- 1,720	- 1,856	1,456
8	6,366	8,825	2,2	16,31	- 9,768	- 1,784	- 1,647	- 1,548	1,303
9	6,354	7,06	2,2	16,28	- 2,958	- 1,709	- 1,570	- 1,238	1,267

Als Konstanten für die Faktorenberechnung wurden benutzt:

$K_1 = 2,4 \cdot 10^2$ mol^{-1}.l ($\pm$ 10 %) 42)

$K_2 = 2,3 \cdot 10^4$ mol^{-1}.l (") 42)

$K_K = 2,2 \cdot 10^6$ mol^{-1}.l (") 42)

$K_D = 1,754 \cdot 10^{-5}$ mol^{-1}.l ($\pm$ 0,1%) 45)

Es ergeben sich neun Gleichungen (von J. Vehlow durch Computer gelöst), deren Ergebnisse ebenfalls in Tab. 6 enthalten sind. Aus diesen Werten lassen sich die Konzentrationen der verschiedenen Teilchen ausrechnen, aus denen die Uranylkomponente in den Meßlösungen sich aufbaut. Diese Konzentrationen sowie die errechneten Wasserstoffionenkonzentrationen sind aus Tab. 7 zu entnehmen.

Es bestehen folgende Gesetzmäßigkeiten für die Gleichgewichtskonzentrationen der Teilchen von den analytischen Konzentrationen m_{HAc} und m_{UO_2}:

1.) Die Abhängigkeit der Uranyltriacetato-($UO_2Ac_3^-$)-Konzentration:
Bei gegebener analytischer Essigsäurekonzentration nimmt die $UO_2Ac_3^-$ -Gleichgewichtskonzentration mit steigender Uranylacetateinwaage zu. Der Anstieg der ermittelten Kurven wird steiler, wenn die vorgegebene Essigsäureeinwaage erhöht wird. Ändert man dagegen die Essigsäurezugabe bei konstanter Uranylacetateinwaage, tritt eine, wenn auch etwas schwächere, $UO_2Ac_3^-$ -Zunahme auf. Eine Erhöhung der Uranylacetateinwaage als Parameter wirkt wie im vorhergehenden Fall positiv auf die Steigung der Kurven aus (s.Abb. 11 und 12).

2.) Die Abhängigkeit der Acetationenkonzentrationen:
Sowohl die Einwaagevergrößerung an Uranylacetat bei konstant gehaltener Essigsäuremenge als auch die Zunahme an Essigsäure bei konstanter Uranylacetateinwaage bewirken eine nicht wesentliche Acetationenerhöhung (s.Abb. 11 und 12).

3.) Die Abhängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration:
Wird die analytische Essigsäurekonzentration als Parameter gewählt, fällt die Wasserstoffionenkonzentration geringfügig mit steigender Einwaage an Uranylacetat.

Tabelle 7: Zusammensetzung der Uranylkomponente sowie berechnete Acetat- und Wasserstoffionenkonzentrationen

Nr. der Lösung	$m_{UO_2} \cdot 10^2$ mol·l⁻¹	$c_{UO_2} \cdot 10^2$ val·l⁻¹	m_{HAc} mol·l⁻¹	$[Ac^-] \cdot 10^2$ mol·l⁻¹	$[UO_2^{2+}] \cdot 10^3$ val·l⁻¹	$[UO_2Ac^+] \cdot 10^3$ mol·l⁻¹	$[UO_2Ac_2] \cdot 10^3$ mol·l⁻¹	$[UO_2Ac_3^-] \cdot 10^2$ mol·l⁻¹	$[H^+] \cdot 10^2$ mol·l⁻¹
1	3,182	6,364	10,58	1,35	4,63	7,47	9,63	1,24	1,38
2	3,182	6,364	8,825	1,29	5,03	7,79	9,63	1,19	1,20
3	3,184	6,368	7,06	1,23	5,50	8,14	9,61	1,13	1,00
4	4,714	9,428	10,58	1,34	6,88	11,09	14,27	1,83	1,38
5	4,716	9,432	8,825	1,28	7,61	11,66	14,27	1,74	1,21
6	4,715	9,430	7,06	1,25	7,89	11,87	14,25	1,71	0,99
7	6,363	12,726	10,58	1,46	7,88	13,76	19,20	2,67	1,27
8	6,366	12,733	8,825	1,30	9,87	15,43	19,27	2,40	1,18
9	6,354	12,708	7,06	1,27	10,40	15,82	19,22	2,33	0,97
10			10,58						1,36
11			8,825						1,24
12			7,06						1,11

Verstärkt wird dieser Effekt bei höherer vorgegebener Essigsäurekonzentration. Bei konstanter Uranylacetatkonzentration ist die Wasserstoffionenänderung proportional der Änderung der Essigsäurekonzentration (s.Abb. 13 und 14).

4.) Die Abhängigkeit der Uranylkonzentration (UO_2^{2+}):
Wird die analytische Essigsäurekonzentration als Parameter vorgegeben, so steigt die Uranyl-Gleichgewichtskonzentration mit wachsender Uranylacetateinwaage linear an. Der Kurvenanstieg ist umso steiler, je geringer die gewählte Essigsäurekonzentration ist. Hält man die Uranylacetatkonzentration konstant, so fällt die Uranylionenkonzentration mit steigender Essigsäurekonzentration immer stärker (s. Abb. 13 und 14).

5.) Die Abhängigkeit der Uranylacetato-(UO_2Ac^+)-Konzentration:
Höhere Einwaagen an Uranylacetat bewirken bei konstant gehaltener Essigsäurezunahme eine Konzentrationsvermehrung an UO_2Ac^+. Die Essigsäurezunahme bei vorgegebener analytischer Uranylacetatkonzentration hat einen gegenteiligen, aber schwächeren Effekt (s. Abb. 15 und 16).

6.) Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration der assoziierten Uranylacetat-Teilchen:
Bemerkenswert ist, daß die Konzentration dieser Teilchen bei gegebener Uranylacetateinwaage fast unabhängig von der Essigsäurekonzentration ist. Die Teilchenkonzentration steigt dagegen linear mit der Uranylacetateinwaage an, wenn die Essigsäurekonzentration der Parameter ist. (s. Abb. 15 und 16).

Aus diesen Gegebenheiten ergibt sich, daß es sich beim vorliegenden Uranylacetatsystem um ein kompliziertes Komponentensystem handelt, in welchem keine der vorliegenden Teilchenarten vernachlässigbar ist.

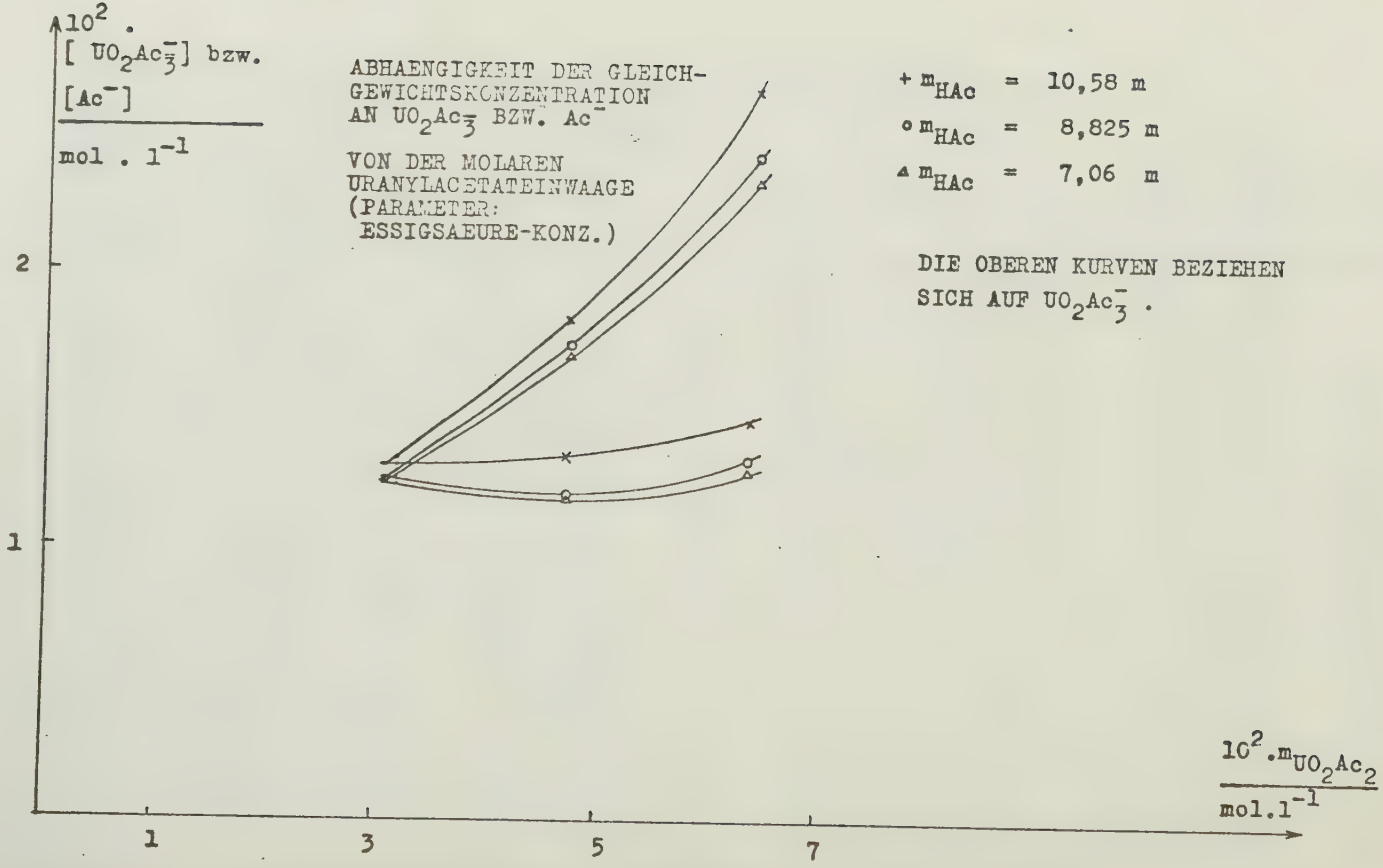
10^2 .
[$UO_2Ac_3^-$] bzw.
[Ac^-]
mol . l^{-1}
ABHAENGIGKEIT DER GLEICH-
GEWICHTSKONZENTRATION
AN $UO_2Ac_3^-$ BZW. Ac^-
VON DER MOLAREN
URANYLACETATEINWAAGE
(PARAMETER:
ESSIGSAEURE-KONZ.)
+ m_{HAc} = 10,58 m
° m_{HAc} = 8,825 m
▲ m_{HAc} = 7,06 m
DIE OBEREN KURVEN BEZIEHEN
SICH AUF $UO_2Ac_3^-$.
2
1
1
3
5
7
$10^2 . m_{UO_2Ac_2}$
mol.l^{-1}

ABB. 11

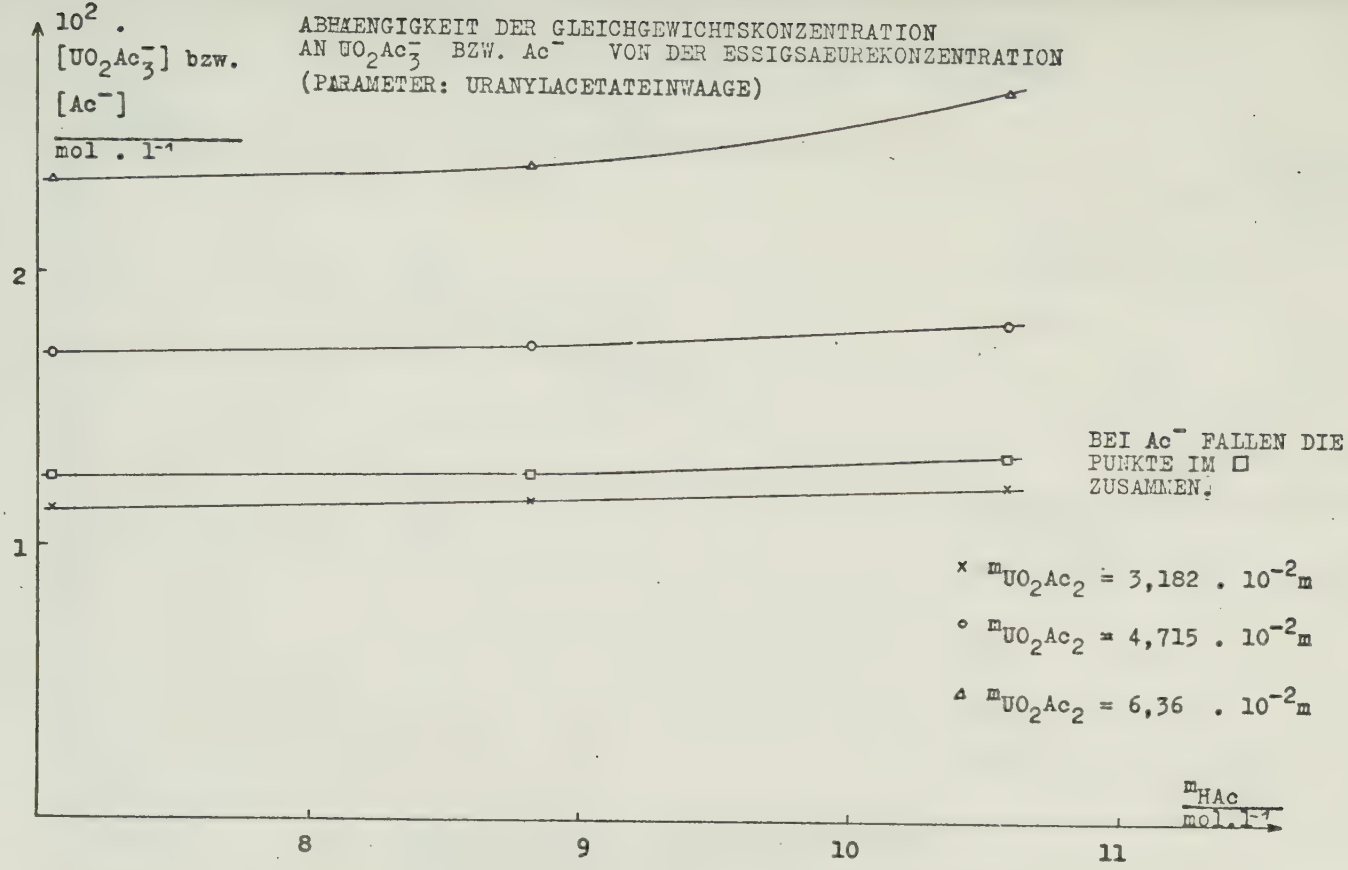
10^2 . $[UO_2Ac_3^-]$ bzw. $[Ac^-]$
mol . l^{-1}
ABHAENGIGKEIT DER GLEICHGEWICHTSKONZENTRATION
AN $UO_2Ac_3^-$ BZW. Ac^- VON DER ESSIGSAEUREKONZENTRATION
(PARAMETER: URANYLACETATEINWAAGE)
BEI Ac^- FALLEN DIE PUNKTE IM □ ZUSAMMEN.
× $m_{UO_2Ac_2}$ = 3,182 . 10^{-2}m
○ $m_{UO_2Ac_2}$ = 4,715 . 10^{-2}m
△ $m_{UO_2Ac_2}$ = 6,36 . 10^{-2}m
m_{HAc} mol . l^{-1}
2
1
8
9
10
11

ABB. 12

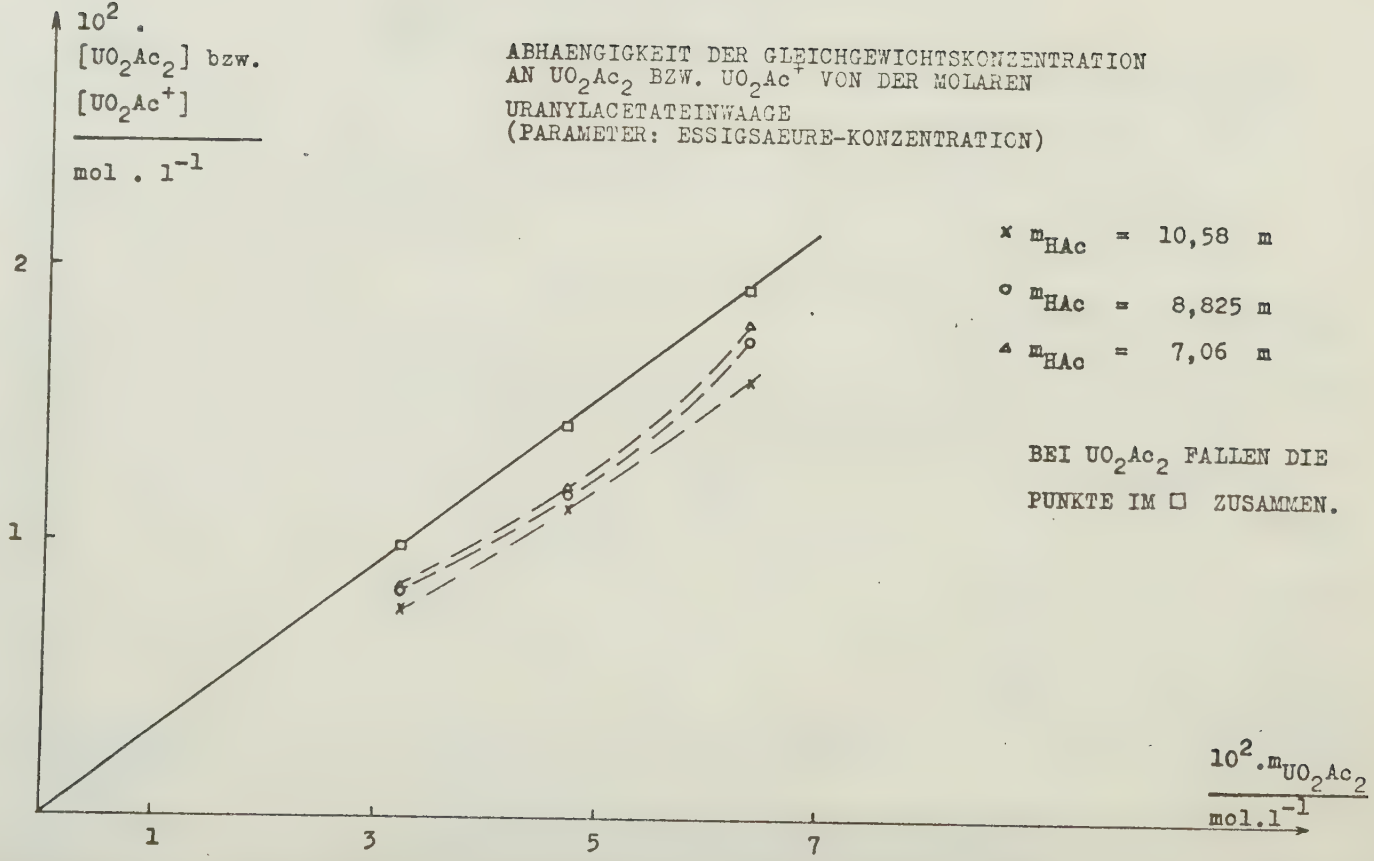
10^2 .
$[UO_2Ac_2]$ bzw.
$[UO_2Ac^+]$
mol . l^{-1}
ABHAENGIGKEIT DER GLEICHGEWICHTSKONZENTRATION
AN UO_2Ac_2 BZW. UO_2Ac^+ VON DER MOLAREN
URANYLACETATEINWAAGE
(PARAMETER: ESSIGSAEURE-KONZENTRATION)
× m_{HAc} = 10,58 m
○ m_{HAc} = 8,825 m
△ m_{HAc} = 7,06 m
BEI UO_2Ac_2 FALLEN DIE
PUNKTE IM □ ZUSAMMEN.
2
1
1
3
5
7
$10^2 . m_{UO_2Ac_2}$
mol.l^{-1}

ABB. 15

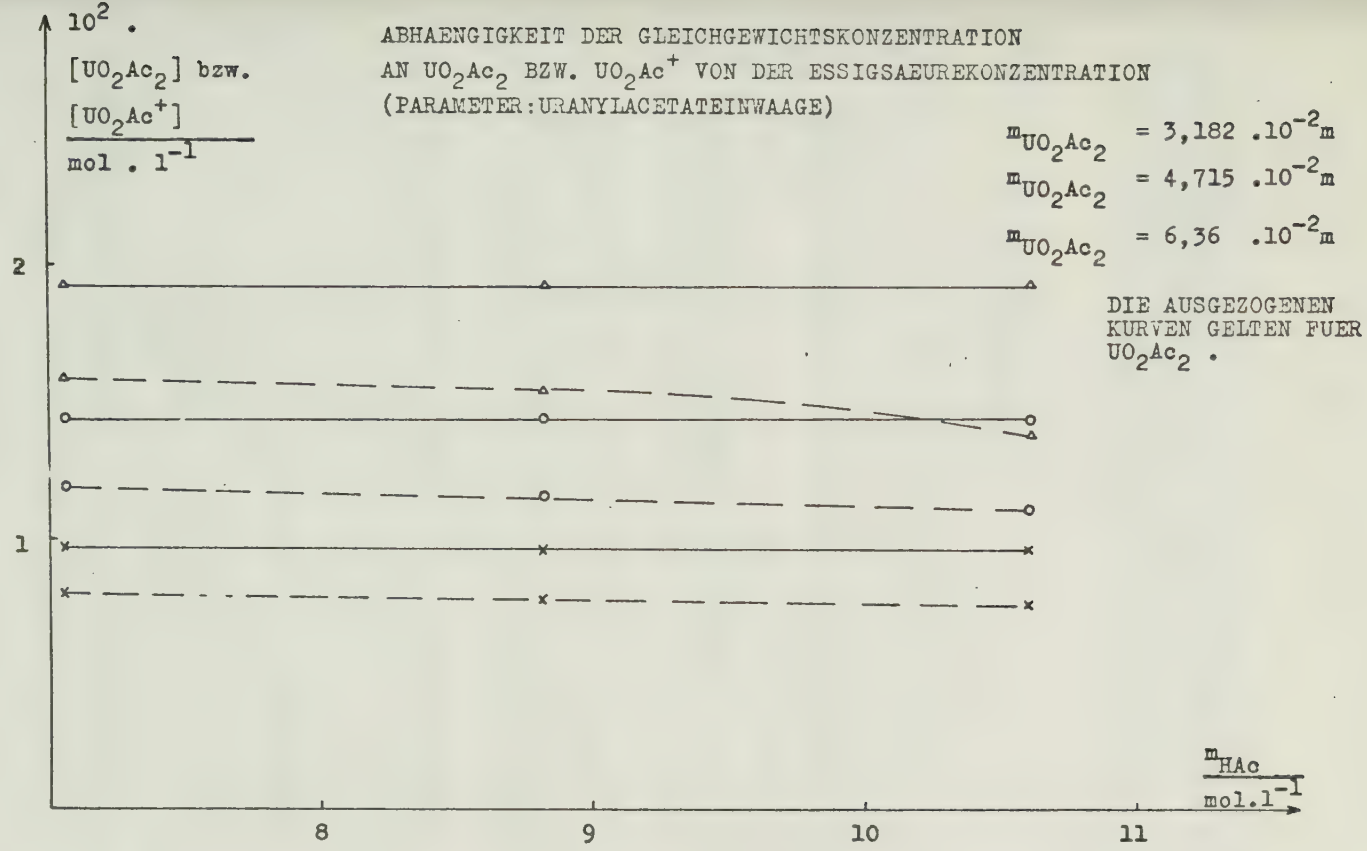
10^2 .
$[UO_2Ac_2]$ bzw.
$[UO_2Ac^+]$
mol . l^{-1}
ABHAENGIGKEIT DER GLEICHGEWICHTSKONZENTRATION
AN UO_2Ac_2 BZW. UO_2Ac^+ VON DER ESSIGSAEUREKONZENTRATION
(PARAMETER: URANYLACETATEINWAAGE)
$m_{UO_2Ac_2}$ = 3,182 .10^{-2}m
$m_{UO_2Ac_2}$ = 4,715 .10^{-2}m
$m_{UO_2Ac_2}$ = 6,36 .10^{-2}m
DIE AUSGEZOGENEN KURVEN GELTEN FUER UO_2Ac_2 .
2
1
8
9
10
11
m_{HAc}
mol.l^{-1}

ABB. 16

Aufgrund der Komponentenbedingung (s. Kap. 2.2.2) muß in diesem System das Uranylion als Komponente ausgewählt werden. Dies ist insofern vorteilhaft, weil dann die analytische Uranylacetatkonzentration gleich derjenigen der Uranylkomponente ist.

6 Die Berechnung der Leitfähigkeiten

6.1 Die Äquivalentleitfähigkeit

Im vorhergehenden Kapitel wurde gezeigt, daß im Fall des Systems Uranylacetat-Essigsäure-Wasser ein kompliziertes Komponentensystem vorliegt.

Wie man die Leitfähigkeiten in solchen Elektrolytlösungen aufschlüsseln kann, soll an dieser Stelle gezeigt werden.

Es bestehen dabei grundsätzlich zwei Möglichkeiten; denn erstens kann man Wasser als Lösungsmittel für die beiden Elektrolyte HAc und UO_2Ac_2 auffassen,und zweitens läßt sich das Essigsäure-Wasser-Gemisch als Bezugssystem betrachten.

Als sinnvoll erscheint es, die erste Auffassung zu wählen, da man dann die Äquivalentleitfähigkeit des Elektrolyten UO_2Ac_2 in den einzelnen Lösungen direkt ermitteln und vergleichen kann.

Sie ergibt sich aus der Beziehung (67) zu:

$$\Lambda_{UO_2Ac_2} = \frac{\varkappa_{UO_2Ac_2}}{2m_{UO_2Ac_2}} = \frac{\varkappa_{UO_2Ac_2}}{\tilde{c}_{UO_2Ac_2}} \quad .$$

Es muß also zunächst der Anteil der spezifischen Leitfähigkeit der die Uranylkomponente beinhaltenden Ionenarten aus

der Gesamtleitfähigkeit in den einzelnen Meßlösungen berechnet werden. Dazu wird die Gleichung (66)

$$\varkappa_{gem} - \varkappa_o = \varkappa_{UO_2Ac_2}$$

benutzt ($\varkappa_{gem} = \varkappa_{Lsg_{UO_2Ac_2}}$).

Das bedeutet, daß von der gemessenen Gesamtleitfähigkeit diejenige der überschüssigen Essigsäuren subtrahiert werden muß, um zur spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyten zu gelangen. Der Gang der Berechnung soll hier kurz aufgezeigt werden:
Die in Kap. 5 errechneten Werte für die Äquivalentkonzentrationen der Teilchensorten werden zunächst in die Gleichung (61, Fall A) eingesetzt. Ergibt sich für die Acetatkonzentration der überschüssigen Essigsäure $c_{1_{Ac^-}}$ ein negativer Wert, so muß Fall B, Gleichung (63) betrachtet werden.

Aus den Bedingungen (62) und (64) folgt dann, welche berechneten Konzentrationswerte c_{H^+} bzw. c_{Ac^-} für die verschiedenen Lösungen in die Gleichungen (65) und (65a) einzusetzen sind. Sie sind in Tab. 7 unterstrichen.

Die zur $\varkappa_o$-Berechnung in den Gleichungen (65) und (65a) benötigten Leitfähigkeiten der Wasserstoff- und Acetationen lassen sich wie folgt ermitteln:
Es wurden Leitfähigkeitsmessungen an den freien zu jeder Uranylacetatlösung gehörenden Essigsäuren durchgeführt. Durch Kombination der erhaltenen Werte mit aus der Literatur [44,45] entnommenen Überführungszahlen erhält man das Produkt

$$T_{Ac,H} \cong t_{Ac^-,H^+} \varkappa_{HAc} = c^{\prime}_{Ac^-,H^+} \cdot {}_{Ac^-,H^+}\lambda .$$

Die Konzentrationen c'_{Ac^-} bzw. c'_{H^+} für die betreffenden Säuren wurden aus dem Massenwirkungsgesetz berechnet. Damit ist λ_{Ac^-,H^+} bestimmt.

Diese Art der Berechnung erscheint insofern als gerechtfertigt, da die in den Uranyllösungen vorliegenden Konzentrationen an Wasserstoff- bzw. Acetationen in derselben Größenordnung liegen wie die aus dem Massenwirkungsgesetz berechneten.

Es ist jedoch zu bedenken, daß diese Werte für die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa'_o$ mit einem großen Fehler behaftet sind, da bei den Konzentrationsberechnungen Aktivitätskoeffizienten nicht berücksichtigt wurden. Weiterhin wurden für die Leitfähigkeitsberechnung die interionischen Wechselwirkungen außer acht gelassen.

Mit den auf diese Weise theoretisch erhaltenen $\varkappa_o$-Werten und den gemessenen $\varkappa$-Werten der Elektrolytlösungen läßt sich $\varkappa_{UO_2Ac_2}$ ermitteln.

Dividiert man $\varkappa_{UO_2Ac_2}$ durch die Äquivalentkonzentration $\tilde{c}_{UO_2Ac_2}$, so ergibt sich die Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda_{UO_2Ac_2}$.

Über die Größe der Fehler der erhaltenen Werte läßt sich aufgrund der vielen Vernachlässigungen bei den Rechnungen keine Aussage treffen. Er wird lediglich auf $\pm$ 10 % abgeschätzt.

Die $\Lambda_{UO_2Ac_2}$-Werte für die verschiedenen Elektrolytkonzentrationen sind in Tab. 8 eingetragen.

Tabelle 8: Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

Nr. der Lösung	$10^2 \cdot c_{UO_2Ac_2}$	c_{HAc}	$10^3 \cdot \varkappa_{gem}$	T_{gem}	λ_{UO_2}	$10^2 \cdot c_{Ac^-_{ber}}$	$10^2 \cdot c_{H^+_{ber}}$	$10^2 \cdot c'_{H^+} = c'_{Ac^-}$	T_H	T_{Ac}	$10^3 \cdot \varkappa_{HAc}$
1	6,364	10,58	0,843	0,095	1,26	1,35	1,38	1,36	0,892	0,108	0,574
2	6,364	8,825	1,235	0,065	1,25	1,30	1,21	1,24	0,892	0,108	0,903
3	6,368	7,060	1,623	0,037	0,94	1,23	1,00	1,11	0,892	0,108	1,242
4	9,428	10,58	0,932	0,094	0,93	1,34	1,38	1,36	0,892	0,108	0,574
5	9,432	8,825	1,346	0,068	0,98	1,28	1,21	1,24	0,892	0,108	0,903
6	9,430	7,060	1,739	0,045	0,83	1,25	0,99	1,11	0,892	0,108	1,242
7	12,726	10,58	1,020	0,096	0,77	1,46	1,27	1,36	0,892	0,108	0,574
8	12,733	8,825	1,447	0,075	0,85	1,30	1,19	1,24	0,892	0,108	0,903
9	12,708	7,060	1,854	0,055	0,80	1,27	0,97	1,11	0,892	0,108	1,242

$[c] = val \cdot l^{-1}$

$[\varkappa] = \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$

$[\lambda] = cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot val^{-1}$

$[\Lambda] = cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot val^{-1}$

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Nr. der Lösung	λ_{H^+}	λ_{Ac^-}	$\sum\lambda$	$10^4 \cdot \varkappa_o$	$10^3 \cdot \varkappa_{UO_2Ac_2}$	$\frac{\varkappa_o}{\varkappa_{gem}}$	$1-\frac{\varkappa_o}{\varkappa_{gem}}$	T_{korr}	$\Lambda_{UO_2Ac_2}$	λ_{UO_2}
1	37,2	4,6	41,8	5,6	0,281	0,668	0,332	0,285	4,40	1,26
2	66,9	7,6	74,5	9,0	0,339	0,726	0,274	0,235	5,32	1,25
3	110,5	10,9	121,4	12,2	0,406	0,750	0,250	0,146	6,38	0,93
4	37,2	4,6	41,8	5,6	0,371	0,602	0,398	0,236	3,93	0,93
5	66,6	7,6	74,2	9,0	0,448	0,667	0,333	0,205	4,75	0,97
6	112,4	10,7	123,1	12,1	0,525	0,698	0,302	0,147	5,57	0,82
7	40,3	4,3	44,6	6,5	0,371	0,635	0,365	0,265	2,92	0,77
8	67,9	7,5	75,4	8,4	0,604	0,583	0,417	0,180	4,74	0,85
9	113,7	10,8	124,3	12,1	0,643	0,653	0,347	0,159	5,06	0,80

Aus der graphischen Darstellung 17 $\Lambda_{UO_2Ac_2} = f(\sqrt{\tilde{c}_{UO_2Ac_2}})$

ist zunächst ersichtlich, daß die Äquivalentleitfähigkeit des Uranylacetats bei allen als Parameter gewählten Essigsäurekonzentrationen mit fallender Uranylacetatkonzentration ansteigt. Bei den verschiedenen Essigsäurekonzentrationen und gleicher Uranylacetateinwaage liegt der höchste Äquivalentleitfähigkeitswert bei der niedrigsten analytischen Essigsäurekonzentration, der geringste bei der größten. Durch Anlegen einer Tangente im Meßpunkt mit der geringsten Uranylacetatkonzentration lassen sich die Kurven auf die Konzentration $c_{UO_2Ac_2} = 0$ extrapolieren. Es ergeben sich folgende Werte:

$$\Lambda^{\circ}_{10,58} = 10,0 \quad cm^2 . \Omega^{-1} . val^{-1}$$

$$\Lambda^{\circ}_{8,825} = 10,4 \quad cm^2 . \Omega^{-1} . val^{-1}$$

$$\Lambda^{\circ}_{7,06} = 11,9 \quad cm^2 . \Omega^{-1} . val^{-1} \quad .$$

Die erhaltenen Werte sind aufgrund der theoretischen Rechnung und der willkürlichen Extrapolation mit einem Fehler von mindestens $\pm$ 10 % behaftet.

6.2 Die Berechnung der Leitfähigkeit der Uranylkomponente

Zur Berechnung der Komponentenleitfähigkeit λ_R gibt es zwei Möglichkeiten:
Erstens kann die ermittelte Äquivalentleitfähigkeit der Komponente mit der korrigierten Überführungszahl kombiniert werden (Gl. 27b), die mit der Leitfähigkeitskorrektur nach Gleichung (40) versehen ist. Dann befindet man sich im Lösungsmittel Wasser.
Zweitens läßt sie sich aus der allgemeinen Gleichung (27) ermitteln. Selbstverständlich dürfen in diese Gleichung nicht die korrigierten Werte für die Überführungszahl und die spe-

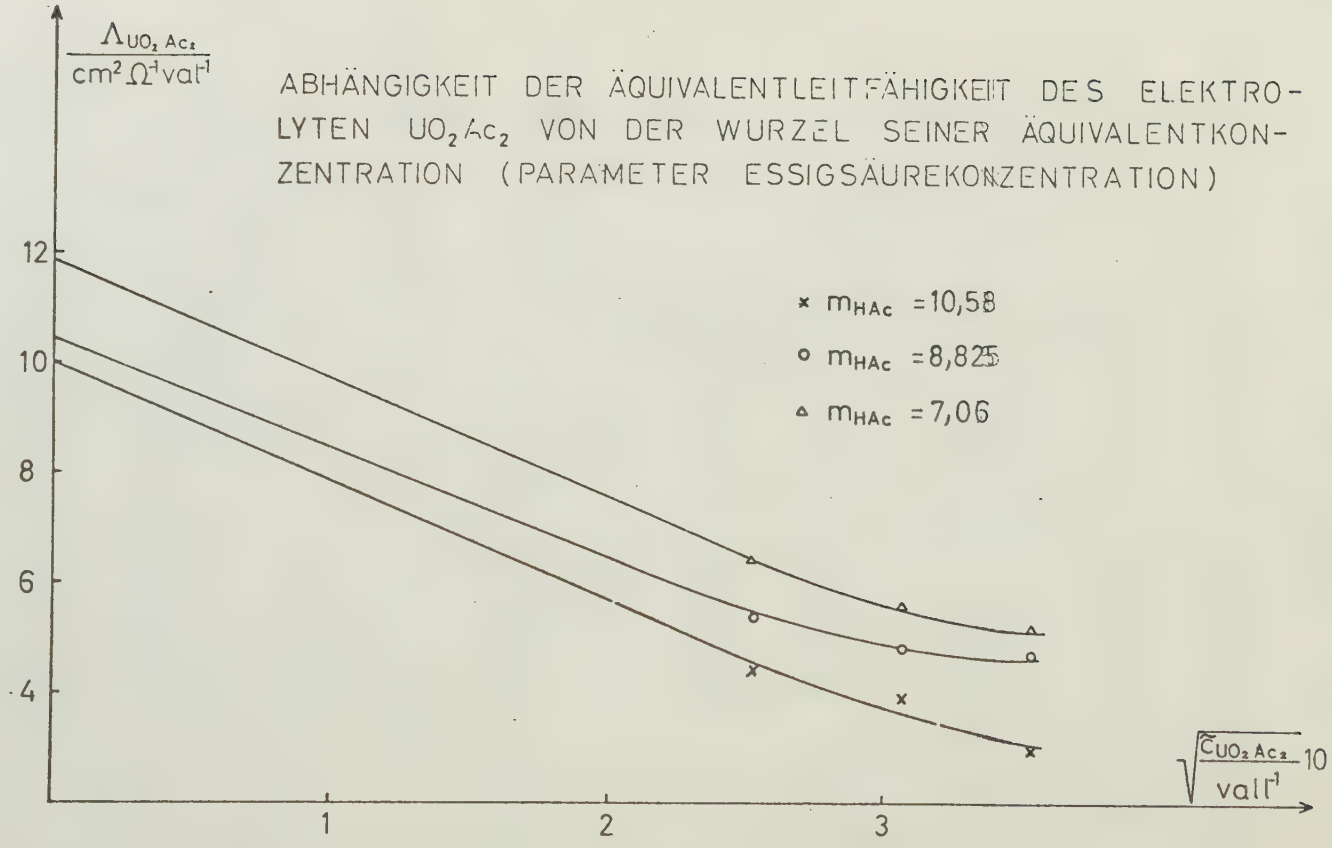
$\Lambda_{UO_2Ac_2}$
$cm^2\,\Omega^{-1}val^{-1}$
ABHÄNGIGKEIT DER ÄQUIVALENTLEITFÄHIGKEIT DES ELEKTROLYTEN UO_2Ac_2 VON DER WURZEL SEINER ÄQUIVALENTKONZENTRATION (PARAMETER ESSIGSÄUREKONZENTRATION)
× m_{HAc} = 10,58
○ m_{HAc} = 8,825
△ m_{HAc} = 7,06
12
10
8
6
4
1
2
3
$\sqrt{\tilde{c}_{UO_2Ac_2}}\cdot 10$
val^{-1}

ABB.17

zifische Leitfähigkeit eingesetzt werden.

Beide Berechnungswege müssen zum gleichen Ergebnis für die Komponentenleitfähigkeit führen, was sich auch theoretisch zeigen läßt (s.S. 32).

In der Tab. 8 sind die auf diese Weise gefundenen Werte der Komponentenleitfähigkeit für jede Lösung verzeichnet. Daraus ergibt sich die experimentelle Verifizierung der theoretischen Überlegungen im vorliegenden Fall.

Leider ist es nicht möglich, aus den erhaltenen Ergebnissen die Leitfähigkeiten die die Uranylkomponente beinhaltenden Ionenarten nach Gleichung (70) zu ermitteln. Es lassen sich zwar Angaben - wenn auch mit großen Fehlern- über die Teilchenkonzentrationen in der Komponente machen. Die Ionenleitfähigkeiten (außer der des Uranylions [32,47]) sind jedoch in diesem komplexen System nicht bekannt und auch ohne weiteres nicht bestimmbar.

Aus der Darstellung 18 Komponentenleitfähigkeit λ_{UO_2} gegen die Wurzeln der Äquivalentkonzentrationen der Uranylkomponente ist ersichtlich, daß die Komponentenleitfähigkeit bei konstant gehaltener Essigsäurezugabe mit sinkender Uranyleinwaage ansteigt. Dieser Anstieg ist umso größer, je höher die Essigsäurekonzentration ist.

Als Fehler der Meßpunkte sind nach Kap. 4.1.3.8 und Kap. 4.2 nur diejenigen der Überführungszahl einzutragen.

Aus der Fehlerbetrachtung ergibt sich eine weitere Folgerung. Die Werte für die Komponentenleitfähigkeit bei den beiden hohen Essigsäurekonzentrationen stimmen innerhalb der Fehlerbreite überein, so daß man annehmen muß, daß diese Kurven

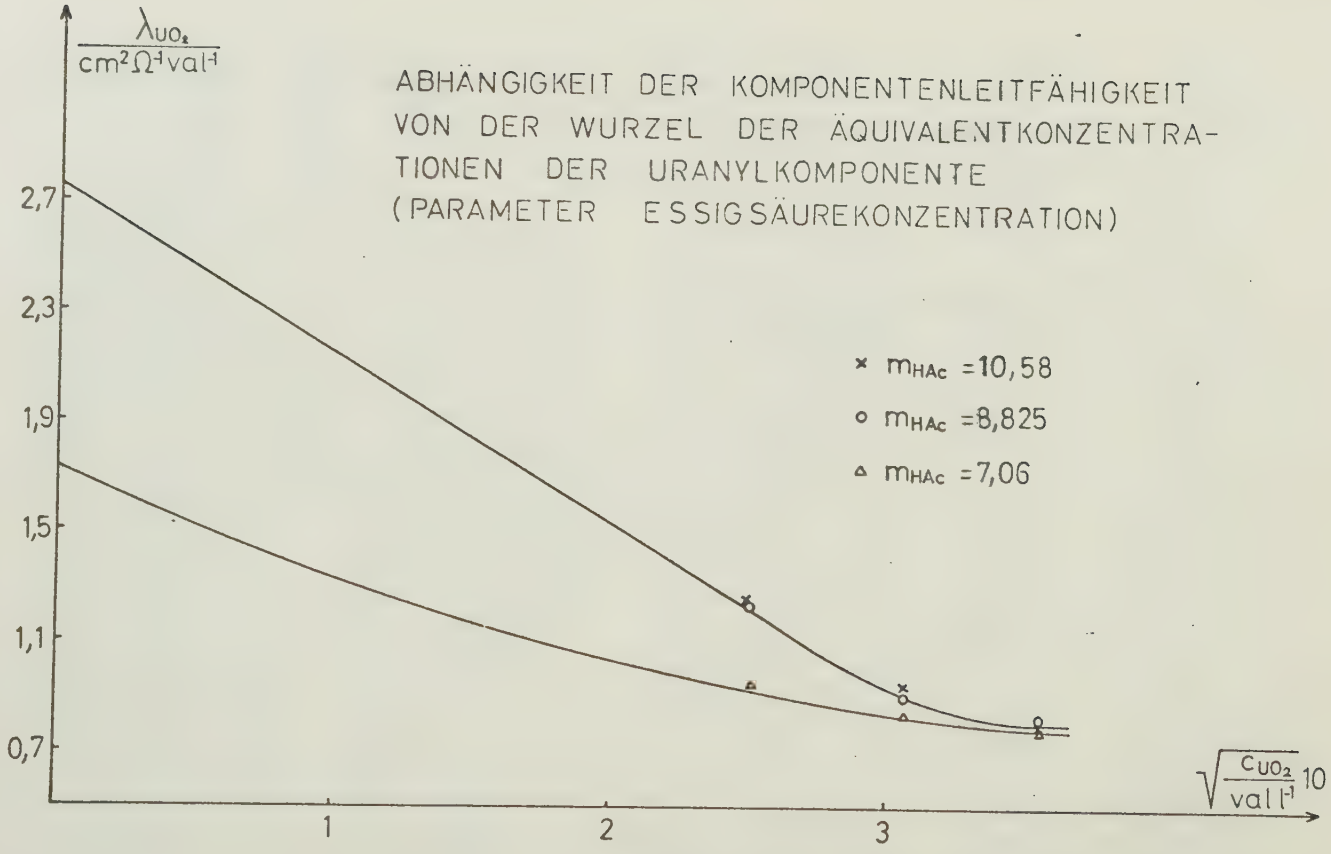
λ_{UO_2}
$cm^2\Omega^{-1}val^{-1}$
ABHÄNGIGKEIT DER KOMPONENTENLEITFÄHIGKEIT VON DER WURZEL DER ÄQUIVALENTKONZENTRATIONEN DER URANYLKOMPONENTE (PARAMETER ESSIGSÄUREKONZENTRATION)
2,7
2,3
1,9
1,5
1,1
0,7
× m_{HAc} =10,58
o m_{HAc} =8,825
Δ m_{HAc} =7,06
1
2
3
$\sqrt{\frac{c_{UO_2}}{val\,l^{-1}}}\,10$

ABB.18

zusammenfallen. Es ergibt sich also dafür nur eine mittlere Komponentenleitfähigkeit.

Durch Anlegen der Tangente an die Kurven im Meßpunkt mit der geringsten Uranylacetatkonzentration lassen sich die Leitfähigkeitswerte bei der Komponentenkonzentration $c_{UO_2} = 0$ extrapolieren. Man erhält folgende Grenzleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung:

$$(\lambda^{\circ}_{UO_2})_{HAc = 10,58 / 8,825} = 2,8 \text{ cm}^2 . \Omega^{-1} . \text{val}^{-1}$$

$$(\lambda^{\circ}_{UO_2})_{HAc = 7,06} = 1,7 \text{ cm}^2 . \Omega^{-1} . \text{val}^{-1} .$$

Aufgrund der hohen Ungenauigkeit dieser Extrapolationen läßt sich ein Fehler von 10 % abschätzen.

7 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Schwierigkeiten, die bei elektrochemischen Transportvorgängen in Transuransalzen auftreten können, aufzuzeigen und die Möglichkeiten zur Lösung dieser Probleme anhand von charakteristischen Modellsubstanzen zu klären.

Es wurde zunächst eine wäßrige Uranylnitratlösung zur Bestimmung der Überführungszahl der Uranylkomponente benutzt. Mit Hilfe des Radioisotopenverfahrens konnte trotz unscharfer Grenzschichten in $2{,}50 \cdot 10^{-2}$ n - Lösung der Wert

$$T_{UO_2} = 0{,}357 \pm 2{,}5\ \%$$

gefunden werden. Als Indikator diente eine radioaktiv markierte Kobaltnitratlösung.

Wegen der Bedeutung der Aktinidenkomplexe wurden dann Überführungszahlen und Leitfähigkeiten im System Uranylacetat-Essigsäure-Wasser gemessen.

Da es sich hierbei um ein kompliziertes, über Gleichgewichte verknüpftes System handelt, ist die Hittorfsche Überführungszahl und die Ionenleitfähigkeit den Messungen nicht direkt zugänglich. Allein die Komponentengrößen sind unmittelbar zu bestimmen.

Bislang galt das Komponentensystem nur für spezielle Fälle, in denen keine Elektrolytgemische vorliegen. Es mußte deswegen dahingehend theoretisch erweitert werden.

Die Anwendung des Komponentensystems wird für die Uranylacetatlösungen gezeigt und diskutiert. Dazu wurden auch die Konzentrationen der Bestandteile der Uranylkomponente all-

gemein ermittelt. Der Gang dieser Rechnung läßt sich auf andere, ähnlich komplizierte Lösungen übertragen.

Die Teilchenkonzentrationen wurden dann numerisch für die verwendeten Lösungen ausgerechnet und die Ergebnisse und ihre großen Fehler eingehend diskutiert.

Zu drei wäßrigen Essigsäurelösungen (7,06 -; 8,825-; 10,58-n) wurden jeweils drei verschiedene Uranylacetateinwaagen gegeben. In diesen Lösungen wurden die Überführungszahlen der Uranylkomponente mit Hilfe des Grenzflächenverfahrens gemessen.

Als Indikatorlösung wurde an Silberacetat gesättigte, verdünnte Essigsäure benutzt.

Da das Radioisotopenverfahren nicht anwendbar ist, mußte eine modifizierte Schlieren-Pattern-Apparatur zur Lokalisierung der Grenzschicht aufgebaut werden. Diese wurde am wäßrigen $CoCl_2/LiCl$ - System getestet.

Die Kurven, die die Abhängigkeit der Überführungszahl von der Wurzel der Uranylkonzentration bei konstanter Essigsäurekonzentration beschreiben, lassen sich auf den Konzentrationswert $c_{UO_2} = 0$ extrapolieren. Es ergeben sich folgende Werte für die Überführungszahl der Uranylkomponente bei einer Temperatur von 25° C ± 1° C :

$$T_{UO_2}^{7,06} = 0,004 \pm 10\ \%$$

$$T_{UO_2}^{8,825} = 0,046 \pm 10\ \%$$

$$T_{UO_2}^{10,58} = 0,092 \pm 10\ \%$$

Durch Kombination der gemessenen Überführungszahlen mit Messungen der spezifischen Leitfähigkeiten der betreffenden Lösungen ergibt sich die Komponentenleitfähigkeit des Uranyls als Funktion der analytischen Konzentration des Uranylacetats, wobei die analytische Essigsäurekonzentration als Parameter gewählt worden ist. Die Extrapolation auf $c_{UO_2} = 0$ zeigt ein Zusammenfallen der Komponentenleitfähigkeit bei den beiden höheren Essigsäurekonzentrationen. Es ergeben sich folgende Werte:

$$(\lambda^{\circ}_{UO_2})^{25^{\circ}\,C}_{m_{HAc} = 10,58/3,825} = (2,8 \pm 10\ \%)\ cm^2.\Omega^{-1}.val^{-1}$$

$$(\lambda^{\circ}_{UO_2})^{25^{\circ}\,C}_{m_{HAc} = 7,06} = (1,7 \pm 10\ \%)\ cm^2.\Omega^{-1}.val^{-1}$$

Aus einer Aufspaltung der spezifischen Leitfähigkeit in einen Komponentenanteil und einen berechneten Lösungsmittelanteil lassen sich mit Hilfe der Äquivalentkonzentration des Uranylacetats die Äquivalentleitfähigkeiten dieser Substanz errechnen. Die Extrapolationen bei den verschiedenen Essigsäurekonzentrationen auf den Wert $c_{UO_2} = 0$ liefern folgendes Ergebnis:

$$(\Lambda^{\circ}_{UO_2Ac_2})^{25^{\circ}\,C}_{m_{HAc} = 10,58} = (10,0 \pm 10\ \%)\ cm^2.\Omega^{-1}.val^{-1}$$

$$(\Lambda^{\circ}_{UO_2Ac_2})^{25^{\circ}\,C}_{m_{HAc} = 8,825} = (10,4 \pm 10\ \%)\ cm^2.\Omega^{-1}.val^{-1}$$

$$(\Lambda^{\circ}_{UO_2Ac_2})^{25^{\circ}\,C}_{m_{HAc} = 7,06} = (11,9 \pm 10\ \%)\ cm^2.\Omega^{-1}.val^{-1}$$

Die relativ hohen Fehler für die Überführungszahl und Leitfähigkeit der Uranylkomponente sowie für die Äquivalentleitfähigkeit des Uranylacetats bei unendlicher Verdünnung aus den ungenauen Extrapolationen wurden eingehend diskutiert.

Literaturverzeichnis

1) Bilal, B.A. u. Metscher, K., Atomwirtschaft, 3 (1971) 131
ibid. 16 (1971) 79

2) Mac Innes, D.A. u. Longsworth, L.G., Chem.Rev. 11 (1932)
171

3) Longsworth, L.G., J.Am.Chem.Soc. 57 (1935) 1185

4) Graham, J.R. u. Gordon, A.R.,
J.Am.Chem.Soc. 79 (1957) 2350

5) Mac Innes, D.A. u. Shedlovsky, T., ibid. 54 (1932) 1429

6) Spiro, M. in Weissberger: Chemistry, Volume 1, Part II A
(New York 1971) 209

7) Marx, G., Habilitation, FU Berlin (1968)

8) Mac Innes, D.A. u. Longsworth, L.G., Chem.Rev.
11 (1932), 171

9) Longsworth, L.G., J.Am.Chem.Soc., 57 (1935) 1185

10) Graham, J.R. u. Gordon, A.R.,
ibid. 79 (1957) 2350

11) Springer, C.H., Coetzee, J.F. u. Kay, R.L.,
J.Phys. Chem. 73 (1969) 471

12) Kay, R.L. u. Vidulich, G.A., J.Phys.Chem. 74 (1970) 2718

13) Kay, R.L., Pribadi, K.S. u. Watson, B.,
J.Phys.Chem. 74 (1970) 2724

14) Marx, G., Fischer, L. u. Schulze, W.,
Radiochem. Acta 2 (1963) 9

15) Marx, G., Dissertation, TU Berlin (1963)

16) Schulze, W., Hornig, M. u. Marx, G.,
Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 53 (1967) 107

17) Vehlow, J., Dissertation, FU Berlin (1972)

18) Kraus, K.A., US Atomic Energy Comm.Rep. M-884 (1942)

19) Mac Innes, D.A. u. Longsworth, L.G.,
US Atomic Energy Comm.Rep. MDDC-911 (1942)

20) Mac Innes, D.A., Cowperthwaite, I.A. u. Huang, T.C.,
J.Am. Chem. Soc. 49 (1927) 1710

21) Marx,G., Dissertation, TU Berlin (1963)

22) Spiro, M., in Weissberger: Volume 1, Part II A, (New York 1971) ab S. 205

23) Longsworth, L.G., J.Am.Chem.Soc. 67 (1945) 1109

24) Riedel, W., Dissertation, FU Berlin (1971)

25) Cady, H.P. u. Longsworth, L.G., J.Am.Chem.Soc. 49 (1927) 1710

26) Dismukes, E.B. u. Alberty, A.R., ibid. 76 (1954) 191

27) Seelmann-Eggebert, W., Pfennig, G., Münzel, H. u. Zundel, G., Nuklid-Karte 2. Auflage, Bad Godesberg 1965

28) Marx, G., Privatmitteilung

29) Longsworth, L.G., J.A.Chem.Soc. 54 (1932) 2741

30) Lewis, G.N., J.Am.Chem.Soc. 32 (1910) 862

31) Mac Innes, D.A. u. Longsworth, L.G., Chem.Rev. 11 (1932) 171

32) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik 6. Auflage (1960) 2. Band, 7. Teil, 67/77

33) Mac Innes, D.A. u. Longsworth, L.G., US Atomic Energy Comm. Rep. MDDC-911 (1942)

34) Sutton, J., J.Chem.Soc., Suppl. Issue 2 (1949) 275

35) Kraus, K.A., Paper P/731, Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses in Atomic Energy, Genf, (1955) 7, (1956) 245

36) Arden, T.V., J.Chem.Soc., Suppl. Issue 2 (1949) 299

37) Cordfunke, E.H.P., The Chemistry of Uranium, Elsevier Publishing Company, (1969) 102

38) Katz, J.J., Seaborg, G.T., The Chemistry of the Actinide Elements, Methuen u. Co. Ltd., London (1957) 187

39) Faucherre, J., Compt. rend., 227 (1948) 1367

40) Woodhead, J.L., Deane, A.M., Fox, A.C.,u. Fletcher, J.M., J.Inorg. Nucl. Chem., 28 (1966) 2175

41) Gelmann, A.D., Moskvin, A.I., Zaitsev, L.M. u. Mefodeva, M.P., The Complex Compounds of Transuranium Elements Consultants Bureau, New York, (1962) transl. by C.N. and T.I. Turton

42) Ahrland, S., Acta Chim.Scand., 5 (1951) 199

43) Kortüm, G., Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 4. Auflage (1966) 193

44) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6. Auflage (1960) 2. Band, 7. Teil, 251

45) ibid. 847

46) Riedel, W., Diplomarbeit, FU Berlin (1967)

47) Brown, P.D., Bunger, W.B., Marshall, W.L. und Secoy, C.H., J.Am.Chem.Soc. 76 (1954) 5080

48) G. Marx u. D. Hentschel, Talanta, 16 (1969) 1159

49) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Syst. Nr. 20, S. 285
Whitman, J.L., Spencer, S.R., J.Am.Chem.Soc. 50 (1928) 1840

50) Hentschel, D., Diplomarbeit, FU Berlin (1968)

51) Müller, R., Privatmitteilung

52) Bischoff, H., Privatmitteilung

53) Spiro, M., in Weissberger: Chemistry, Volume 1, Part II A, (John Wiley a. Sons) 229

54) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik 6. Auflage, Springer-Verlag (1960) 136, Band 2, Teil 7

55) Longsworth, L.G., J.Am.Chem.Soc. 54 (1932) 2741

56) Kohlrausch, F., Gesammelte Abh. Bd. 2 (1909)

Die vorliegende Arbeit wurde an der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. G. Marx meinen Dank für die Themenstellung, für die Betreuung der Arbeit sowie für die eingehenden Diskussionen aussprechen.

Herrn Prof. Dr. W. Schulze gilt mein Dank für sein Interesse an der Arbeit und für seine wertvollen Anregungen.

Dem Arbeitskreis der Radiochemischen Abteilung danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit.

L e b e n s l a u f

4. 1. 1942	geboren als Sohn des Gärtners Alfred Hentschel und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Flegel, in Berlin.
1948 - 1954	Besuch der Grundschule in Berlin-Charlottenburg
1954 - 1961	Besuch der Oberschule Wissenschaftlichen Zweiges Wald-Schule in Berlin-Charlottenburg
1961	Abitur Beginn des Chemiestudiums an der Freien Universität Berlin
1964	Vordiplomprüfung
1966	Mündliche Diplomprüfung Beginn der Diplomarbeit " Messungen von Überführungszahlen in nichtwäßrigen Elektrolytlösungen mit Hilfe von Radioisotopen " unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Werner Schulze
1968	Beendigung der Diplomarbeit Beginn der Dissertation am selben Ort unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Marx
1969	Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie der FU Berlin Heirat